



# Modélisation des processus dynamiques dans les supercondensateurs

Clarisse Péan

## ► To cite this version:

Clarisse Péan. Modélisation des processus dynamiques dans les supercondensateurs. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066243 . tel-01233566

**HAL Id: tel-01233566**

**<https://theses.hal.science/tel-01233566>**

Submitted on 25 Nov 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# Thèse de doctorat

Pour l'obtention du grade de Docteur  
de l'Université Pierre et Marie Curie

École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

---

## Modélisation des processus dynamiques dans les supercondensateurs

---

Clarisse Péan

Directeurs de thèse : Mathieu Salanne et Patrice Simon

Présentée et soutenue publiquement à l'*Amphithéâtre Jean Perrin*, le 21 Septembre 2015,  
devant un jury composé de :

M. Benoit Coasne .....	<i>Rapporteur</i>
M. Frédéric Favier .....	<i>Rapporteur</i>
M. Andrea Balducci .....	<i>Examinateur</i>
Mme Marie-Laure Bocquet .....	<i>Examinatrice</i>
Mme Hélène Gérard .....	<i>Examinatrice</i>
M. Mathieu Salanne .....	<i>Directeur de thèse</i>
M. Patrice Simon.....	<i>Directeur de thèse</i>





---

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1 Les supercondensateurs pour le stockage de l'énergie</b>	<b>9</b>
1.1 Un « supercondensateur » : définition, spécificités et applications . . . . .	10
1.1.1 Définitions . . . . .	10
1.1.2 Petit <i>vade-mecum</i> d'électrostatique et d'électrodynamique . . . . .	13
1.1.3 Diagramme de Ragone . . . . .	15
1.1.4 Applications . . . . .	17
1.2 Les éléments composant le supercondensateur . . . . .	18
1.2.1 Matériaux d'électrode . . . . .	18
1.2.2 Électrolytes . . . . .	21
1.3 Mesure de la performance des supercondensateurs . . . . .	22
1.3.1 Grandeurs caractéristiques . . . . .	22
1.3.2 Capacités intégrale et différentielle . . . . .	23
<b>2 Approcher les supercondensateurs par l'expérience</b>	<b>27</b>
2.1 Caractérisation électrochimique . . . . .	28
2.1.1 La cellule électrochimique . . . . .	28
2.1.2 Sollicitations constantes ou variant linéairement dans le temps . . . . .	30
2.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .	32
2.2 Résonance magnétique nucléaire . . . . .	33
2.2.1 Quelques définitions . . . . .	33
2.2.2 Un exemple d'expérience . . . . .	34
2.3 Microbalance à quartz . . . . .	35
2.3.1 Principe . . . . .	35
2.3.2 Caractéristiques de la cellule et variations de masse avec une ddp . . . . .	36
2.4 Autres méthodes expérimentales . . . . .	39
<b>3 Approcher les supercondensateurs par la modélisation</b>	<b>41</b>
3.1 Modéliser le matériau et l'électrolyte . . . . .	42
3.1.1 Modéliser le matériau . . . . .	42
3.1.2 Modéliser l'électrolyte . . . . .	46
3.1.3 Le supercondensateur modélisé . . . . .	48
3.2 Généralités sur la dynamique moléculaire . . . . .	49
3.2.1 Choix de l'ensemble thermodynamique . . . . .	49
3.2.2 Choix de la température . . . . .	50
3.2.3 Conditions aux limites périodiques . . . . .	51

3.2.4	Potentiel d'interaction entre sites . . . . .	51
3.3	Singularité du code de dynamique moléculaire utilisé . . . . .	54
3.3.1	Calculer « à charges constantes » ou « à charges fixes » . . . . .	54
3.3.2	Calculer « à potentiel constant » ou « à charges fluctuantes » . . . . .	55
3.3.3	Exemple de comparaison entre les deux méthodes . . . . .	58
3.4	Détail des systèmes simulés . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Etudes à l'équilibre</b>	<b>63</b>
4.1	Quelques résultats de la Thèse précédente . . . . .	64
4.1.1	Découverte expérimentale . . . . .	64
4.1.2	Capacités obtenues par la modélisation . . . . .	64
4.1.3	Raisons de l'importante capacité des carbones poreux . . . . .	66
4.2	Capacité individuelle d'une électrode poreuse . . . . .	68
4.2.1	L'impossibilité d'utiliser l'équation de Poisson . . . . .	68
4.2.2	Mise au point d'un système « hybride » . . . . .	70
4.2.3	Calcul des capacités . . . . .	72
4.2.4	Comparaison avec les expériences . . . . .	74
4.3	Caractérisation des différents CDCs étudiés . . . . .	78
4.3.1	Degrés de confinement . . . . .	78
4.3.2	Cartographie des électrodes . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Processus transitoires</b>	<b>85</b>
5.1	Le supercondensateur composé d'électrodes de CDC-1200 soumis à de faibles ddp comme référence . . . . .	86
5.1.1	Évolution de la charge sur l'électrode . . . . .	86
5.1.2	Charges et décharges . . . . .	92
5.1.3	Nombres d'ions dans les électrodes . . . . .	95
5.1.4	Profils de densité . . . . .	98
5.2	Effet de la structure de l'électrode de carbone . . . . .	101
5.2.1	Évolution de la charge sur l'électrode . . . . .	101
5.2.2	Nombres d'ions et volumes occupés . . . . .	104
<b>6</b>	<b>Effets de la ddp et du solvant sur la dynamique</b>	<b>107</b>
6.1	Effet de la valeur de la ddp . . . . .	108
6.1.1	Évolution de la charge sur l'électrode . . . . .	108
6.1.2	Nombres d'ions dans les électrodes . . . . .	109
6.1.3	Profils de densité . . . . .	111
6.1.4	Sites préférentiels de confinement . . . . .	114
6.1.5	Déplacements des ions . . . . .	117
6.2	Effet de la présence de solvant . . . . .	118
6.2.1	Évolution de la charge sur l'électrode . . . . .	118
6.2.2	Nombres d'ions dans les électrodes . . . . .	119
6.2.3	Profils de densité . . . . .	121
6.2.4	Déplacements des ions . . . . .	122
6.2.5	Sites préférentiels de confinement . . . . .	124
6.2.6	Solvatation et désolvatation . . . . .	125

---

<b>7 Etude du mécanisme de diffusion-électrosorption</b>	<b>131</b>
7.1 Transport lors des processus transitoires . . . . .	132
7.2 Simulations à l'équilibre et diffusion . . . . .	133
7.2.1 Fonctions de corrélation et temps de résidence . . . . .	133
7.2.2 Déplacements quadratiques moyens . . . . .	136
7.2.3 Propriétés d'équilibre et processus transitoires . . . . .	139
<b>Conclusion</b>	<b>143</b>
<b>Perspectives</b>	<b>145</b>
<b>A Courbes de masse <i>vs</i> charge obtenues par la modélisation</b>	<b>147</b>
<b>B Nanotubes de carbone</b>	<b>149</b>
<b>C Systèmes non symétriques</b>	<b>153</b>
<b>D Variations de température pour les simulations dans l'ensemble NVE</b>	<b>155</b>
D.1 Simulations à charge constante . . . . .	156
D.2 Simulations à potentiel constant . . . . .	161
<b>E Simple marche de potentiel ou marches successives</b>	<b>167</b>
<b>F Rampes de potentiel et processus transitoires</b>	<b>169</b>
<b>G Modèle de ligne à transmission</b>	<b>171</b>
<b>H Augmentation de la statistique</b>	<b>175</b>
<b>I Publications issues de ce travail</b>	<b>177</b>



---

# Remerciements

Ce travail de trois ans, réalisé en collaboration avec plusieurs équipes, a été l'occasion de nombreuses rencontres précieuses, enrichissantes tant du point de vue scientifique qu'humain. Ces quelques lignes ont pour dessein de rendre hommage à chacune d'entre elles, certaines fois sous forme de clin d'œil que les intéressés comprendront. Parfois en sciences, l'ordre dans lequel sont placés les noms a une signification, et suit des règles plus ou moins universelles. Ici, au sein de chaque paragraphe, il n'y a pas d'ordre (comme c'est le cas dans la réalité expérimentale), et les noms apparaissent tels que les personnes sont apparues au fil du hasard, comme au cours d'un voyage brownien dans le temps (à l'échelle de la journée ou de l'année) et dans l'espace.

Je remercie en premier lieu mes encadrants, deux officiels et un plus « officieux », mais qui a été aussi présent : Patrice Simon à Toulouse, Mathieu Salanne et Benjamin Rotenberg à Paris. Je n'ai eu cesse d'être impressionnée par leurs compétences scientifiques extrêmement pointues, inébranlables face à mes nombreuses questions. Sur le plan humain, ils savent que je leur suis extrêmement reconnaissante pour leur soutien dans tous les moments délicats de la vie auxquels on est potentiellement confrontés pendant trois ans. Je mesure toute la chance que j'ai eue de travailler avec eux.

C'est Marie Jardat, Directrice de l'Equipe Modélisation, qui m'a incitée à commencer ce travail de Thèse et présentée à Mathieu Salanne. Au vu des trois dernières années passées, je lui dois donc beaucoup. Je remercie également Pierre Levitz, le Directeur du laboratoire, pour sa gentillesse et les échanges scientifiques, très « mathématiques », comme je les affectionne.

J'ai été installée pendant trois ans dans les bureaux de l'équipe Modélisation, partageant ainsi d'excellents moments avec chacun de ses membres : Virginie Marry, et sa voix hors du commun, Vincent Dahirel, Natalie Malikova et Olivier Bernard (d'excellents souvenirs au Portugal), Emmanuelle Dubois, (et Côte!), Guillaume Mériquet (on n'aura finalement pas fait d'aviron), Serge Durand-Vidal, et ses stagiaires aux talents de cuisiniers, Christian Simon, et ses passionnantes conversations sur le Ministère. En ce qui concerne mes voisins de bureau, plus ou moins éloignés, j'aimerais remercier Franciscarlos Gomes da Silva (qui m'a cédé un emplacement très lumineux!) ainsi que tous les étudiants brésiliens qui ont été de passage, avec qui j'ai pu continuer de pratiquer ma seconde langue maternelle qui m'est si chère. J'aimerais remercier aussi Raphaël Pusset, dont

la musique (à défaut du vin) m'a portée durant les trois ans, Amaël Obliger, pour les arrivages réguliers de « Branches », auxquelles il était bon de pouvoir se raccrocher après une mauvaise journée de code, Antoine Carof (mon plus cher filleul) et sa « fâcheuse » manie de venir prendre ses pauses dans le bureau d'en face parce que l'air y est plus vif, Simon Gourdin, un collègue « singulier » (j'espère que l'adjectif est adéquat !) et attachant, ses invitations à la réflexion ayant toujours été extrêmement productives, Stéphane Tesson (pour sa chaleur !), Caterina Dolce, voisine de bureau sportive et gourmande, toujours de bon conseil, Pauline Bâcle et Pauline Simonnin, réunies par leur homonymie et leur bonne humeur, Wilfried Louisfremea, pour ses discours des grandes occasions déclamés avec brio, Dario Corradini, qui m'a autant appris sur l'Italie que fait réviser les subtilités de la langue française, Lisa Weiss, entre autres pour ses lumières très précises sur certains points de mon travail, Xu-Dong Zhao, à qui j'ai trop souvent emprunté la chaise, Davide Ceratti, qui nous a enseigné toute la panoplie des jurons italiens, Guillaume Batôt, qui a bien participé à l'utilisation de mon casque, Maximilien Levesque, entre autres pour ses compétences informatiques indispensables, Amandine Anfry, toujours efficace, Adriaan Ludl, toujours présent aux événements malgré la distance géographique et enfin Jean Chevalet, l'indispensable Jean, entre autres mille choses, pour les réparations de mes bagues et sac à main au fer à souder.

Au 5<sup>ème</sup> étage, je remercie entre autres Ali Abou-Hassan, Anne-Laure Rollet, et Cécile Rizzi, ainsi que Yasine Sakhawoth, Jamoowantee Ballah, Nadia Soulmi, Véronica Gavrilov-Isaac, Clément Guibert, Blandine Bolteau, Guillaume Laffite, pour les agréables pauses « rigolantes » passées ensemble, et les qualité, quantité et diversité du contenu du précieux tiroir à gâteaux ! Ce n'est pas parce qu'aucune périphrase ne juxtapose leurs noms qu'ils ont été moins importants.

Bien que travaillant principalement sur ordinateur, l'équipe à laquelle j'ai été rattachée à Paris est l'équipe « Electrochimie et Liquides ioniques » composée de savants électrochimistes. Je remercie Didier Devilliers, Henri Groult, Eric Mahé et Denise Krulic, pour leur gentillesse, bienveillance, et les connaissances qu'ils m'ont apporté. Pour ce qui est de la fameuse « MST » (« Mathieu Salanne Team »), je suis très contente d'avoir partagé savoir et moments d'amitié avec Fabien Pacaud (longues discussions très philosophiques sur la vie), Mario Burbarno, Konrad Breitsprecher et Ryan Burt. Enfin, pour terminer de parcourir le couloir, je remercie David Binet, l'ange gardien de ce laboratoire, Antonin Grenier, pour sa représentation de Maisons-Alfort tout à fait à la hauteur, Damien Dambournet, pour ses nombreux conseils sur l'avenir et la vie en général, Sandrine Leclerc, dont on a souvent investi le bureau pour y partager un thé ou une brioche bien mérités, Ana Porras-Gutierrez, qui a toujours été d'accord pour ce type d'intrusions, Wei Li (de très bons souvenirs aux Journées du Fluor, alors qu'il faisait si chaud à Paris), José, pour tout le soutien technique. Enfin, je souhaite terminer le tour de l'équipe ELI par la « last

but not least at all » Céline Merlet, dont j'ai repris la suite du travail, et avec laquelle l'interaction scientifique a été très forte et a amené une amitié des plus solides. Elle sait à quel point je reconnais tant la qualité de la scientifique que la fidélité de l'amie.

Pour terminer les remerciements envers le laboratoire parisien, j'aimerais adresser des remerciements tout particuliers à la cellule administrative, aussi patiente qu'efficace, avec qui nous avons échangé bien plus que des signatures : Lise Michelot, Brigitte Carrez, et enfin Gérard Guillard, si impressionnant au début ! Enfin, Augusta mérite des remerciements des plus chaleureux : sa présence est non seulement garante de la netteté de nos lieux de vie, elle est garante de tout l'équilibre du laboratoire dans sa globalité.

En ce qui concerne mon laboratoire toulousain, je souhaite remercier, en plus de mon Directeur Patrice Simon, Pierre-Louis Taberna et Barbara Daffos, avec qui les échanges scientifiques lors des réunions-bilan sur ma Thèse ont été extrêmement profitables. Être conscient de la réalité des expériences quand on fait de la modélisation est indispensable pour « garder les pieds sur terre », et ils ont su me retenir. Je remercie également les doctorants, avec qui j'ai partagé bien plus que de la science : Wan-Yu Tsai, scientifique et amie hors pair, Kévin Brousse (Justin ?), Léo Nègre (Léopold ?), Laurent Bazin, qui aimait tant le rose... Enfin, je remercie Nicole Luga et Maryse Bellanger, responsables administratives, qui ont toujours été très attentionnées.

Je remercie également toutes les personnes que j'ai rencontrées lors des réunions du RS2E (Réseau pour le Stockage Electrochimique de l'Energie) et lors des nombreux congrès auxquels mes Directeurs de Thèse m'ont donné la possibilité de participer : Jean-Marie Tarascon, que j'ai aussi vu lors de sa première fois au Brésil, Marie-Liesse Doublet, Frédéric Favier, Thierry Brousse, Andrea Balducci, Laura Coustan, Alex Forse, Georges Moussa, et de nombreux autres chercheurs d'autres pays. On dit que les voyages forment la jeunesse, mais il forgent aussi la science d'aujourd'hui ; j'ai vraiment beaucoup appris grâce à eux.

Je remercie enfin les membres de mon jury de Thèse d'avoir participé à la cristallisation de ce travail lors de cette journée si particulière qu'est celle de la soutenance de la Thèse : Benoit Coasne, avec qui s'est engagée une discussion très fructueuse, Frédéric Favier, qui ne m'a finalement pas « piégée » (cf. chapitre 7), Andrea Balducci, qui a apporté sa grande expertise sur les liquides ioniques et Marie-Laure Boquet, pour ses éloges si sincères qui m'ont profondément touchée. Enfin, je suis très fière que le jury ait été présidé par Hélène Gérard, qui a suivi mon parcours depuis maintenant 8 ans, toujours avec le plus grand professionnalisme et beaucoup de prévenance.

C'est avec une douce nostalgie que je repenserai à tous ces moments.





---

# Introduction

La question de l'énergie constitue aujourd'hui un enjeu économique et sociétal majeur, et est par conséquent un des plus grands défis de la recherche actuelle. La diminution des réserves en énergies fossiles, les problèmes posés par l'utilisation de l'énergie nucléaire, obligent à rechercher de nouvelles sources d'énergie. La transition énergétique s'oriente en particulier vers les énergies renouvelables : marémotrice (énergie issue des mouvement spontanés de l'eau), solaire, éolienne, hydraulique (production d'énergie grâce à la force d'une chute d'eau), géothermique (principe qui consiste à convertir la chaleur des nappes aquifères en électricité à l'aide de turbo-alternateurs dans les zones d'activité volcanique ou tectonique), et issue de la biomasse (ensemble des déchets verts pouvant devenir source d'énergie).

Les inconvénients principaux de ces énergies sont leur disponibilité inégale à la surface de la Terre ainsi que leur disponibilité inégale dans le temps. Pour assurer le développement de leur utilisation, il est donc nécessaire de bien maîtriser le stockage de l'énergie. Et le problème du stockage de l'énergie se pose autant pour le stockage stationnaire à grande échelle, que pour les applications nomades ou pour les transports.

Différents systèmes ont déjà été mis au point : le plus abouti est appelé « STEP » (acronyme de « Station de Transfert d'Energie par Pompage ») [1]. Le stockage de l'énergie se fait de façon mécanique, sous forme d'énergie potentielle. Le principe est le suivant : deux réservoirs d'eau sont situés à altitudes différentes, dans des zones à forts dénivelés. Lorsque la consommation d'énergie est basse, le surplus d'énergie sert à monter l'eau du réservoir en contrebas vers le réservoir en hauteur. Dès que la demande en énergie augmente, l'eau du haut est relâchée, actionnant une turbine qui restitue l'énergie. Six stations de ce type existent actuellement en France.

Il est possible également de stocker l'énergie chimiquement, avec les batteries et les supercondensateurs. On parle de systèmes de stockage électrochimique. L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité ; les phénomènes chimiques sont couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. Dans le contexte du stockage de l'énergie, l'énergie électrique est convertie en énergie chimique. Les systèmes de stockage électrochimiques sont particulièrement bien adaptés au problème du stockage de l'énergie embarquée. En effet, ils présentent l'avantage d'avoir

des rendements proches de 100%. À titre de comparaison, le rendement énergétique de la photosynthèse (rapport entre énergie stockée chimiquement et énergie lumineuse reçue) est inférieur à 1%, celui d'un moteur thermique, de 30%, celui d'un moteur électrique, de 90% [2].

Dans cette Thèse, nous travaillons sur les supercondensateurs, sur lesquels les études ont débuté peu avant les années 1960 ; le premier brevet, déposé par la société General Electric pour un composant à électrolyte aqueux et électrodes carbonées poreuses, date de 1957 [3]. Ils ont l'avantage d'avoir une durée de vie bien plus importante que celle des batteries et d'être bien plus puissants. En revanche, la quantité d'énergie que les supercondensateurs sont capables de stocker est encore relativement faible par rapport aux batteries. Les recherches actuelles sur les supercondensateurs sont donc tournées vers l'amélioration de cette caractéristique. Le chapitre 1 détaille les différents aspects des supercondensateurs.

Dans ce contexte, en 2006, deux équipes d'expérimentateurs travaillant sur les supercondensateurs, dirigées par Patrice Simon, co-Directeur de cette Thèse, et Yury Gogotsi, montrent que les matériaux aux tailles de pores inférieures au nanomètre permettent d'avoir des capacités supérieures de plus de 100% à la capacité des électrodes classiques utilisées auparavant [4]. Ce résultat était tout à fait inattendu, la communauté scientifique supposant que des pores très petits empêchaient le stockage des charges. En sus de la composition du matériau de l'électrode et de sa structure, la taille des pores devient donc une autre caractéristique à prendre en compte dans la façon de penser le matériau, en vue d'accroître les performances des systèmes de stockage électrochimique [5]. Une présentation des méthodes expérimentales permettant d'étudier les supercondensateurs, dont certaines sont utilisées dans ce travail, est proposée dans le chapitre 2.

La modélisation et la simulation numérique sont des outils qui ont permis de mieux comprendre les résultats expérimentaux sur les capacités [6]. En effet, bien souvent, afin de comprendre les phénomènes ayant lieu à l'échelle macroscopique du laboratoire, il est nécessaire de comprendre les phénomènes ayant lieu à l'échelle microscopique, c'est-à-dire à l'échelle moléculaire. En 2012, un modèle de supercondensateur a été mis au point dans l'équipe de Mathieu Salanne, co-Directeur de cette Thèse [6] ; il est décrit au chapitre 3. La technique de dynamique moléculaire utilisée y est également expliquée, ainsi que la particularité du code utilisé, qui inclut la polarisation des électrodes.

Les travaux de modélisation encadrés durant ces trois années par Mathieu Salanne et Benjamin Rotenberg ont été réalisés au Laboratoire PHENIX. Les recherches précédemment menées ont porté sur les propriétés d'équilibre des supercondensateurs. Deux résultats majeurs ont été obtenus, sur lesquels nous revenons au cours de ce texte dans le chapitre 4 :

- les électrodes nanoporeuses accueillent l'électrolyte en leur sein en brisant sa structure, et celui-ci n'a pas la place suffisante pour s'organiser en couches. C'est cette modification structurale de l'électrolyte qui est à l'origine d'une capacité élevée dans les supercondensateurs.
- les ions de l'électrolyte les plus confinés dans les électrodes sont ceux qui permettent un meilleur stockage de la charge.

En outre, le chapitre 4 présente une méthode originale qui permet de déterminer la capacité individuelle de chaque électrode poreuse d'un supercondensateur, qui n'était jusqu'alors pas calculable par la modélisation. Les différences structurales entre les principales électrodes étudiées dans cette Thèse y sont analysées.

Une fois les aspects d'équilibre bien compris, l'objectif principal de cette Thèse a été d'étudier les processus dynamiques, principalement hors-équilibre : les aspects structuraux des supercondensateurs étant maîtrisés à l'équilibre pour différentes situations de potentiel données (différences de potentiel entre électrodes nulle ou plus ou moins grande), la question est de savoir ce qui se passe entre ces situations d'équilibre, lors du passage de l'une à l'autre. L'intérêt se porte ainsi sur les processus de charge et de décharge. Quel chemin est adopté par les espèces conductrices ? Quelles grandeurs sont intéressantes à observer ? Quels sont les phénomènes en jeu ? Y a-t-il un ordre à ces phénomènes, une sorte de schéma réactionnel ? Sur quelles échelles de temps se déroulent-ils ? Et enfin, quelle est l'influence de la structure du matériau, de la valeur de la différence de potentiel entre les électrodes, de la présence ou non de solvant ? Autant de questions auxquelles s'attachent à répondre les chapitres 5 et 6 où sont respectivement analysés les processus transitoires pour différentes structures d'électrodes nanoporeuses et les effets de l'élévation du potentiel et de la présence de solvant.

Le dernier chapitre clôt ce travail en présentant les prémices de nos études sur la question du transport, de la dynamique cette fois à l'équilibre. En effet, il est certes primordial de simuler les processus hors-équilibre de charge et de décharge, que l'on réalise dans la réalité expérimentale, mais pour aller plus loin, et caractériser précisément le transport, c'est-à-dire calculer des coefficients de diffusion, des conductivités, il est nécessaire de simuler dans le temps des systèmes à l'équilibre. Le chapitre 7 apporte des éléments de réponse à cette dernière problématique.



# Chapitre 1

## Les supercondensateurs pour le stockage de l'énergie

### Sommaire

<b>1.1</b>	<b>Un « supercondensateur » : définition, spécificités et applications</b>	<b>10</b>
1.1.1	Définitions	10
1.1.2	Petit <i>vade-mecum</i> d'électrostatique et d'électrodynamique	13
1.1.3	Diagramme de Ragone	15
1.1.4	Applications	17
<b>1.2</b>	<b>Les éléments composant le supercondensateur</b>	<b>18</b>
1.2.1	Matériaux d'électrode	18
1.2.2	Électrolytes	21
<b>1.3</b>	<b>Mesure de la performance des supercondensateurs</b>	<b>22</b>
1.3.1	Grandeurs caractéristiques	22
1.3.2	Capacités intégrale et différentielle	23

Ce premier chapitre, constitué de trois parties, a pour ambition de présenter les notions générales sur les supercondensateurs et de définir simplement mais précisément les principaux termes qui seront utilisés dans cette Thèse. La première partie traite du supercondensateur à proprement parler : origine de sa dénomination, spécificités et applications. La deuxième partie détaille les constituants du supercondensateur, et enfin la dernière partie décrit comment mesurer la performance des supercondensateurs.

## 1.1 | Un « supercondensateur » : définition, spécificités et applications

### 1.1.1 | Définitions

#### Le condensateur

Afin de savoir de quoi l'on parle, il est bon de débiter par quelques éléments d'étymologie : pourquoi dit-on « supercondensateur » ?

Un condensateur (cf. figure 1.1, à gauche) est un composant électrique élémentaire constitué de deux armatures métalliques conductrices appelées électrodes, par exemple faites de cuivre, et séparées par un isolant polarisable ou diélectrique. Sous l'effet d'une différence de potentiel (abrégée « ddp » ; par abus de langage, on parle parfois seulement de « potentiel ») imposée par un générateur par exemple, des charges positives et négatives viennent s'accumuler sur l'une ou l'autre des électrodes. Un potentiel est toujours défini par rapport à une référence, c'est-à-dire à une constante près ; le potentiel absolu n'existe pas. Les seules grandeurs accessibles sont les ddp entre deux points, aussi appelées tensions.

« L'accumulation » d'énergie dans un condensateur se fait via un phénomène physique électrostatique, dit processus non faradique : il n'y a pas de réaction chimique. À l'opposé, dans les accumulateurs électrochimiques, communément appelés batteries, des réactions d'oxydoréduction sont en jeu et le processus d'échange d'électrons est dit faradique, du nom du célèbre physicien et chimiste britannique Michael Faraday qui a tout au long du 19<sup>e</sup> siècle largement fait progresser les connaissances sur l'électricité.

#### Le « super » condensateur...

Un « super » condensateur (schématisé en figure 1.1, à droite) permet de stocker beaucoup plus de charge et donc d'énergie qu'un condensateur. De ce fait, le condensateur est utilisé essentiellement dans des applications électroniques, où seules de toutes petites

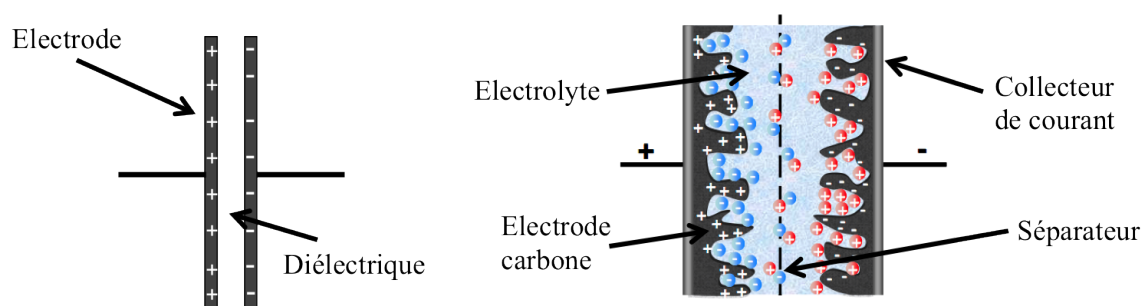


FIGURE 1.1 | Un condensateur (à gauche) et un supercondensateur (à droite) schématisés. Pour le condensateur, un milieu diélectrique sépare les deux électrodes. Pour le supercondensateur, on décompte quatre constituants principaux : les électrodes, l'électrolyte, le séparateur, et les collecteurs de courant, par lesquels les électrodes sont reliées à un circuit électrique extérieur. Chaque double-couche du supercondensateur est assimilable à un condensateur.

quantités d'énergie sont mises en jeu.

Un certain nombre d'éléments expliquent cette différence entre condensateur et supercondensateur. À la place du milieu diélectrique se trouve un électrolyte, substance conductrice qui contient des espèces chargées. De plus, les matériaux utilisés pour les électrodes de supercondensateurs sont des matériaux poreux dont la surface spécifique, c'est-à-dire la superficie réelle de la surface par opposition à sa surface apparente, est très élevée. Il y a donc beaucoup plus de place disponible pour l'adsorption des charges sur les électrodes. Enfin, dans un condensateur, la séparation des charges situées sur les armatures est macroscopique, puisque le diélectrique est un séparateur physique : environ 0,1 millimètre les séparent. Dans le supercondensateur, les armatures se polarisent avec une charge opposée à celle de l'espèce qui vient s'adsorber. Ainsi, chacune des deux électrodes peut-être vue comme un condensateur où les charges ne sont séparées que d'un diamètre moléculaire. Dans ce modèle très simple, un supercondensateur est assimilable à une association de deux condensateurs. Un séparateur permet d'éviter que les deux électrodes ne se touchent et n'entraînent un court-circuit. C'est une structure très poreuse qui laisse passer les espèces de l'électrolyte. La zone avoisinant le séparateur, où l'électrolyte ne ressent pas les effets de la présence des électrodes est désignée par l'anglicisme « bulk ».

### ... ou « condensateur électrique à double-couche »

Ce sont donc les grandes énergies stockées par le supercondensateur qui lui ont valu son nom. Dans les années 1990, la communauté scientifique a proposé d'utiliser une



désignation plus générale - qui est malgré tout moins usitée à l'heure actuelle -, celle de « condensateur électrique à double-couche », ou en anglais EDLC, pour « Electric Double-Layer Capacitor ». En effet, la « double-couche » joue un rôle clé dans le fonctionnement du supercondensateur.

Les modèles dits de double-couche décrivent l'interface électrochimique formée d'une surface non réactive et polarisable en contact avec un électrolyte, à l'équilibre thermodynamique. Parallèlement à la formation de la double-couche électrique, il y a apparition d'une ddp entre la surface et la solution. La question de la description de la double-couche n'est pas encore tranchée de nos jours ; de nombreux modèles théoriques ont été proposés [7] (cf. figure 1.2, issue de [8]). Ils reposent sur la loi fondamentale de l'électrostatique de Coulomb qui implique notamment que deux charges de signe opposé s'attirent.

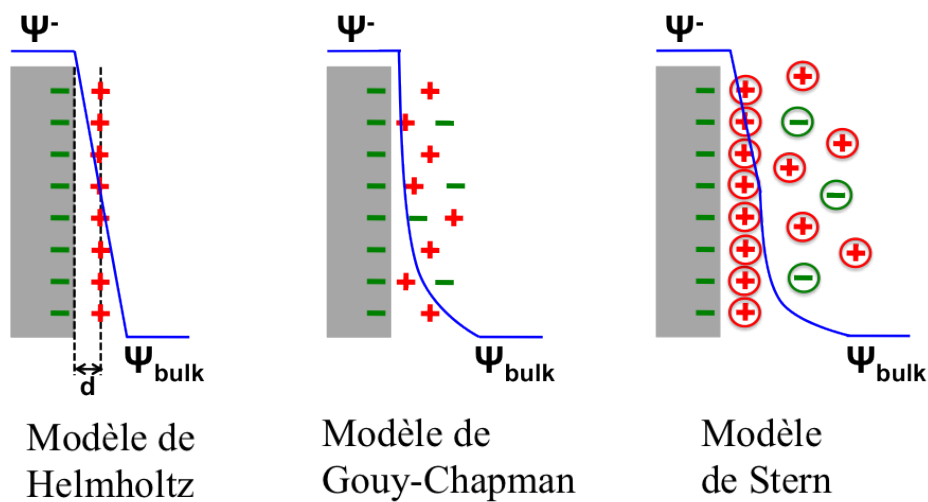


FIGURE 1.2 | Les trois modèles historiques de description de la double-couche : le modèle de Helmholtz est proposé en 1874, celui de Gouy-Chapman dans les années 1910, celui de Stern en 1924. Adapté de [8].

Le premier modèle pour la distribution des ions près d'une surface polarisable a été décrit par Helmholtz en 1874 [9] : on a deux plans parallèles de charges de signe opposé, l'un étant localisé sur la surface métallique, l'autre du côté de la solution, à quelques dixièmes de nanomètre de distance. L'excès de charges est réparti de manière uniforme.

Une quarantaine d'années plus tard, ce modèle est amélioré par Gouy [10] et Chapman [11], indépendamment : les ions en solution sont en mouvement et diffusent. Ces mouvements de matière chargée sont à l'origine de l'existence d'un courant dans un conducteur.

Quinze ans plus tard, Stern [12] imagine une combinaison des deux modèles précédents. Une couche « compacte » dite de Helmholtz ne contient que des ions de charge opposée à celle de la surface chargée (des contre-ions), et une seconde couche « diffuse » dite de Gouy-Chapman contient des anions et des cations (des contre-ions et des co-ions). Cette dernière est de taille variable. Des molécules de solvant peuvent être intégrées au modèle.

Ces modèles de double-couche où les espèces chargées en solution sont ponctuelles ne sont valables que pour des surfaces planes de charge uniforme, des solutions très diluées (le solvant est représenté par sa constante diélectrique). Les charges sont ponctuelles et donc les effets de volume exclu ne sont pas pris en compte. Les corrélations ioniques ne sont pas calculées une à une : chaque ion interagit avec le champ électrostatique moyen créé par les autres sites, et c'est la densité moyenne qui importe, non la structure locale précise autour d'un ion.

Des propositions de description améliorée de la double-couche ont par la suite été proposées : Huang *et al.* [13] se sont intéressés aux surfaces courbées et Kornyshev [14] a mis au point un modèle de double-couche adapté aux surfaces planes en contact avec des électrolytes concentrés (cf. partie 1.3.2 de ce chapitre). Pour les liquides ioniques, des simulations à gros grains introduisant des paramètres spécifiques pour caractériser les électrolytes ont été proposées par Kirchner *et al.* [15]. Enfin, un récent travail de Kornyshev et Qiao propose une interprétation de la double-couche à trois dimensions [16], pour tenter de dépasser les modèles plans.

Toutes ces théories de champ moyen proposent une quantification du potentiel d'interface et de sa capacité. Bien que constamment améliorées, elles ne sont pas parfaitement adaptées au cas des carbones poreux, principalement étudiés dans cette Thèse, où les surfaces ne sont pas planes, et les pores sont souvent trop petits pour qu'on y trouve une structure organisée du liquide.

### 1.1.2 | Petit *vade-mecum* d'électrostatique et d'électrodynamique

Dans cette partie, nous décrivons très succinctement quelques fondements théoriques qui nous semblent nécessaires à la bonne compréhension de ce travail de Thèse et de ses enjeux. Pour davantage de précisions, le lecteur est invité à consulter l'ouvrage de Conway [7].

Le matériau du supercondensateur est considéré métallique, donc conducteur (cette hypothèse sera discutée au chapitre 4). À l'équilibre, tout conducteur est équipotentiel et non chargé en volume - un matériau non équipotentiel est le siège de courants, qui ne sont pas autorisés à l'équilibre. Il y a donc électroneutralité à l'échelle macroscopique du volume. En revanche, à l'échelle atomique, il y a des disparités de charges : des électrons

et des noyaux chargés positivement sont présents et font qu'un matériau conducteur est capable de se polariser localement en surface en réponse à une perturbation, par exemple à l'approche d'une charge.

Comme mentionné précédemment, dans un supercondensateur, il n'y a pas de phénomènes faradiques, c'est-à-dire pas de réaction de transfert de charge. Des théories telles que celles de Marcus [17] ne sont donc pas pertinentes pour en expliquer le fonctionnement. On dit souvent qu'il y a adsorption électrostatique, ou « physisorption », ou « électrosorption » [18]. Quand des charges se présentent au matériau, les constituants du matériau se réorganisent afin de répondre à la perturbation, c'est-à-dire de « compenser », « neutraliser » l'effet de ces charges, pour revenir à l'électroneutralité macroscopique. Notons que dans un milieu isolant, les électrons ne peuvent pas se réorganiser ainsi. Ce régime transitoire est extrêmement rapide et caractérisé par le temps de réponse dit de Debye ou de Maxwell-Wagner [19] :

$$\tau_{MW} = \frac{\varepsilon}{\sigma} \quad (1.1)$$

avec  $\varepsilon$  la permittivité diélectrique du milieu et  $\sigma$  la conductivité électrique du milieu. Ce régime transitoire nécessaire au réarrangement des charges est très court, de l'ordre de la femtoseconde dans un métal. Plus un matériau est conducteur, plus ce temps est bref.

En l'absence d'un potentiel extérieur imposé, il n'y a donc pas a priori d'intérêt particulier à laisser une charge de l'électrolyte électroadsorbée sur une surface sur un temps plus long que le temps de Maxwell-Wagner. Si à l'inverse, une charge de l'électrolyte avoisine le matériau beaucoup plus rapidement que le temps de Maxwell-Wagner, celui-ci n'aura pas le temps d'organiser la polarisation adéquate. Il n'y aurait pas alors de « stockage de l'énergie ».

En dehors de l'équilibre, apparaît en plus du champ électrique dû aux charges électriques, un champ magnétique. La description de ces deux grandeurs se fait par les équations de Maxwell. Pour les supercondensateurs, il est très raisonnable de négliger les effets du champ magnétique, puisque la vitesse des objets est très inférieure à la vitesse de la lumière. On est alors dans une situation où le champ électrique dérive d'un potentiel et les équations de Maxwell se réduisent à la loi de Poisson :

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho_{ch}}{\varepsilon} \quad (1.2)$$

avec  $V$  le potentiel électrique,  $\rho_{ch}$  la densité volumique de charge,  $\varepsilon$  la permittivité diélectrique du milieu.

Dans cette Thèse nous présentons des études réalisées à l'équilibre et d'autres études réalisées hors-équilibre. Il est important de comprendre la distinction entre les notions d'équilibre et de stationnarité. Ce dernier terme est souvent employé dans les expériences. Dans un régime stationnaire, les gradients spatiaux peuvent être non nuls mais sont indépendants du temps. Cet état est atteint quand la réponse courant/tension du supercondensateur n'évolue plus dans le temps. Les états stationnaires sont des états clés pour l'analyse du comportement électrochimique, par exemple pour le calcul de la capacité (cf. parties 1.3.1 et 1.3.2).

Un système à l'équilibre est soit à l'équilibre mécanique (il ne se déplace pas) soit thermodynamique. Les grandeurs thermodynamiques qui le décrivent sont dans un minimum au moins local d'énergie libre ; il n'y a pas de passage global de courant, le système est à l'abandon ou en circuit ouvert. Un état d'équilibre est un cas particulier de régime stationnaire dans lequel le courant global est nul. Le passage du courant dans une cellule électrochimique correspond nécessairement à une situation hors-équilibre.

L'état d'équilibre d'un système est toujours définissable, mais pas nécessairement observable (le temps d'observation peut être trop court par exemple). En l'occurrence, pour une chaîne électrochimique, il faut que l'équilibre soit atteint au sein de toutes les phases et à chacune des interfaces. Ici, nous parlerons dans tous les cas d'état d'équilibre, par abus de langage, même s'il est probable que l'état final atteint à l'échelle de nos simulations soit davantage proche d'un état stationnaire.

### 1.1.3 | Diagramme de Ragone

Afin de comparer les performances des différents systèmes de stockage de l'énergie, en particulier de ceux précédemment évoqués, à savoir les condensateurs, les supercondensateurs et les accumulateurs, un diagramme est classiquement utilisé : le diagramme de Ragone (figure 1.3, adaptée de [20]). Il met en relation l'énergie spécifique avec la puissance spécifique. L'énergie spécifique est la quantité d'énergie qu'il est possible d'emmagasiner par unité de masse de matériau d'électrode. La puissance spécifique est le débit de stockage/déstockage d'énergie par unité de masse de matériau d'électrode.

Des analogies simples peuvent être proposées afin de mieux comprendre ce que représente ce diagramme : si un véhicule électrique est au départ d'un trajet avec un réservoir d'énergie donné, une grande énergie stockée lui permettra de parcourir une longue distance à vitesse constante, alors qu'une grande puissance stockée lui permettra de réaliser des pics de vitesse.

Les condensateurs classiques ont une grande puissance spécifique mais une très faible énergie spécifique, tandis que les accumulateurs ont les caractéristiques opposées. Les supercondensateurs eux, se situent entre les deux. Dans une équipe d'athlétisme, un accumulateur est un coureur de fond, un supercondensateur est plutôt un sprinteur. L'idéal serait d'avoir un système maximisant l'énergie et la puissance spécifiques.

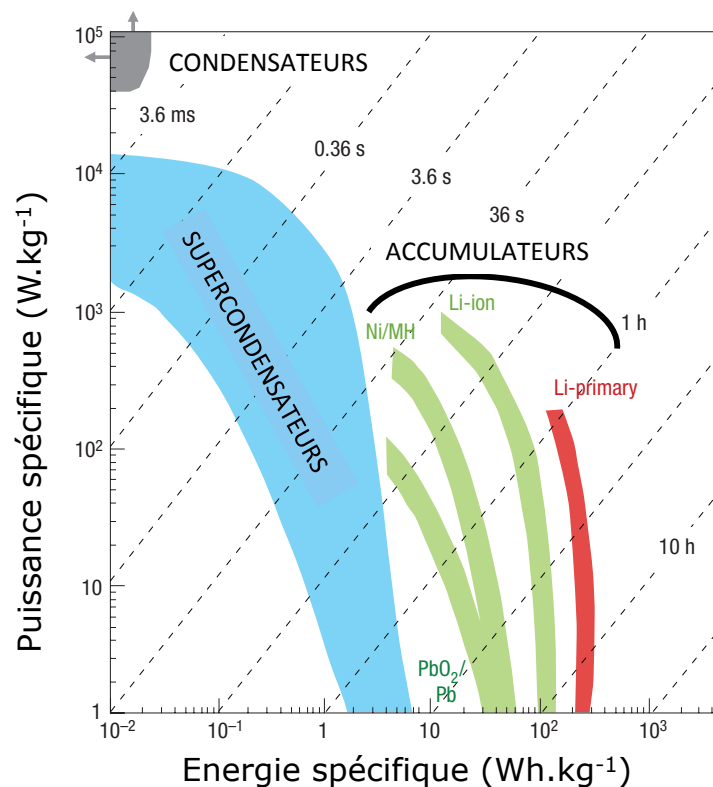


FIGURE 1.3 | Diagramme de Ragone mettant en relation l'énergie spécifique et la puissance spécifique. L'énergie spécifique est la quantité d'énergie qu'il est possible d'emmagasiner par unité de masse de matériau d'électrode. La puissance spécifique est le débit de stockage/déstockage d'énergie par unité de masse de matériau d'électrode. Adapté de [20].

Précisons la comparaison entre supercondensateurs et accumulateurs. Puisque ces derniers sont actuellement très utilisés (accumulateurs Li-ion dans les smartphones par exemple), certaines de leurs caractéristiques sont bien connues. Le supercondensateur a une durée de vie bien plus longue que celle des accumulateurs : un million de cycles charge/décharge peuvent être réalisés en conservant les mêmes performances, alors qu'un millier de cycles est envisageable pour un accumulateur. Ceci s'explique par le fait que les processus mis en jeu dans les supercondensateurs sont non faradiques, alors que la réaction chimique dans l'accumulateur est responsable de la dégradation sur le long terme du matériau d'électrode. De plus, affranchi de la cinétique relativement longue d'une réaction chimique d'échange d'électrons par rapport à celle de la réaction physique d'adsorption, le supercondensateur offre des temps de charge et décharge bien plus courts

que ceux des accumulateurs : quelques dizaines de secondes contre quelques heures [21]. Cette dernière propriété est particulièrement intéressante aussi bien pour les applications de la vie courante que pour les études en recherche fondamentale : les expériences de charge/décharge sont très rapides.

### 1.1.4 | Applications

Les supercondensateurs sont déjà très utilisés aujourd'hui à l'échelle industrielle : nous donnons ici quelques exemples. En particulier, ils se prêtent très bien à une application pour les systèmes de transport, qui s'arrêtent et redémarrent souvent, tels que le train, le tramway, l'autobus : l'énergie produite lors du freinage est récupérée par le supercondensateur (étape de charge) et restituée au démarrage (étape de décharge).

Ainsi, un peu plus d'une centaine d'années après l'ouverture de la première ligne de tramway électrique à Saint-Petersbourg en 1880, le premier essai français d'utilisation de supercondensateurs pour le tramway a vu le jour, en même temps que d'autres initiatives en Europe [22] : le projet Steem (Système de Tramway à Efficacité Energétique Maximisée) chapeauté par les sociétés RATP et ALSTOM visait à équiper la ligne parisienne T3 de supercondensateurs. Sur 20 secondes, les supercondensateurs sont chargés avec suffisamment d'énergie pour permettre à la rame de parcourir plusieurs centaines de mètres. L'économie d'énergie réalisée a été de 16% par rapport à un tramway classique, d'après un communiqué de presse RATP du 17 mai 2011. Toujours à Paris, la société ALSTOM a tout récemment (janvier 2015) remporté un contrat de plusieurs milliards d'euros pour la livraison pour le Grand Paris de plus d'une centaine de trains équipés de supercondensateurs, imitant la plus récente ligne automatisée 14 du métro parisien (figure 1.4, à gauche). L'économie d'énergie espérée est de 20%.



FIGURE 1.4 | Ligne automatisée du métro parisien utilisant la technologie des supercondensateurs et bus Bluetram du groupe Bolloré, en projet pour la ville de Bordeaux [Fred Tanneau/AFP].

Les bus sont également concernés (figure 1.4, à droite). Ainsi, le « Bluetram » [23] du groupe Bolloré (dont le nom prête à confusion, puisqu'il roule sur des pneus et ne nécessite pas de caténaire comme un tramway) est en projet pour la ville de Bordeaux. Un bras télescopique recharge les 30 modules de 20 supercondensateurs chacun à chaque station en 90 secondes, temps correspondant à la montée ou descente des passagers. Le Bluetram peut ainsi parcourir environ deux kilomètres sans apport continu d'électricité.

Dans les exemples décrits ci-dessus, les supercondensateurs sont associés à des accumulateurs, afin que les deux systèmes de stockage aient une fonction complémentaire. Il existe cependant déjà des systèmes ambitieux fonctionnant exclusivement aux supercondensateurs : l'Ar Vag Tredan par exemple, est un bateau qui réalise le service de navette entre Lorient et Pen-Mané en Bretagne. En ce qui concerne des applications plus modestes, on peut citer la lampe de poche Telsa Torch, dont le supercondensateur se recharge en 30 secondes grâce à une manivelle et offre 30 minutes d'éclairage.

Une découverte récente et innovante mérite aussi d'être citée, celle des supercondensateurs pliables, pour lesquels on peut imaginer de nombreuses applications, en particulier pour les équipements de l'armée [24].

## 1.2 | Les éléments composant le supercondensateur

Nous détaillons dans cette partie les deux principaux éléments constituant le supercondensateur, déjà évoqués en 1.1.1, à savoir le matériau des électrodes et l'électrolyte.

### 1.2.1 | Matériaux d'électrode

La définition rigoureuse d'un supercondensateur est régulièrement discutée dans les conférences internationales et dans la littérature [25, 26], notamment lorsqu'il s'agit de savoir quel matériau doit constituer l'électrode. À l'origine, un supercondensateur était constitué d'électrodes de carbone [27]. Le carbone est stable électrochimiquement, est bon conducteur, et il est possible de mettre au point des échantillons avec de grandes surfaces accessibles disponibles pour l'électrochimie (supérieures à  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). De nos jours, des matériaux présentant des supercapacités mais non composés de carbone font l'objet de recherches actives [28]. Ce sont par exemple des oxydes métalliques ( $\text{RuO}_2$  [29, 30],  $\text{MnO}_2$  [31–34]) ou des oxydes de graphène [35]. Ils mettent en jeu des processus faradiques, se distinguant ainsi fondamentalement des supercondensateurs, mais présentent une signature électrochimique similaire, d'où leur appellation de « pseudocondensateurs ». Dans ce travail, le terme de supercondensateur est exclusivement réservé aux supercondensateurs



aux électrodes de carbone.

Le carbone des électrodes peut être obtenu sous une grande variété de formes en fonction du procédé de synthèse utilisé. La figure 1.5, adaptée de [36], regroupe les principales structures disponibles, ainsi que certaines de leurs caractéristiques, telles que la dimensionnalité, la conductivité, la capacité et le coût. On ne cherchera pas ici à faire une présentation exhaustive de toutes les structures de carbone possibles et/ou existantes, plus nombreuses que celles de la figure 1.5, mais simplement à justifier le choix de la structure de carbone de type « CDC » qui a été étudiée au cours de ce travail.


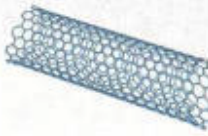

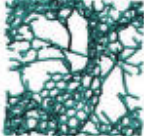
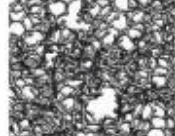
Material	Carbon onions	Carbon nanotubes	Graphene	Activated carbon	Carbide derived carbon
Dimensionality	0-D	1-D	2-D	3-D	3-D
Conductivity	High	High	High	Low	Moderate
Volumetric Capacitance	Low	Low	Moderate	High	High
Cost	High	High	Moderate	Low	Moderate
Structure					

FIGURE 1.5 | Exemples de structures de carbone pour les électrodes. Le choix de la structure dépend des contraintes du cahier des charges de l'utilisateur. D'après [36].

Les oignons de carbone [37–40] sont des structures quasi-sphériques de carbone imbriquées les unes dans les autres. Leur surface spécifique est d'environ  $500\text{--}600\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , ce qui est assez faible et limite donc la capacité, mais toute la surface externe est accessible. Des défauts peuvent être greffés afin d'augmenter la capacité. Leur caractère hydrophobe peut limiter la mouillabilité de certains électrolytes. Ils ont en revanche une excellente densité de puissance (les temps de charge sont très courts) et une très bonne conservation de la capacité avec le nombre de cycles charge/décharge.

Les nanotubes [41–47], sont des structures poreuses en forme de cylindre dont toute la surface externe, et parfois peut-être aussi la surface interne [48], est disponible pour l'électrochimie. La surface accessible peut ainsi atteindre  $1000\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Il est possible de contrôler leur diamètre, et donc la dimension de la porosité. Ils peuvent être ouverts ou fermés aux extrémités. Nous reviendrons sur ces structures au chapitre 3.

Le graphène, très en vogue actuellement, [49–53] est issu de l'exfoliation du graphite. Sa conductivité est élevée et il est stable électrochimiquement. Les surfaces accessibles peuvent atteindre  $2500\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Sa structure plane est responsable d'une faible densité volumique et pose des problèmes pour la mise en forme d'électrodes macroscopiques [54],



les feuillets pouvant s'organiser en couches de façon parasite, entraînant perte de capacité et de conductivité. Sur le même principe que les défauts sur les oignons de carbone, il est possible de réaliser du dopage métallique sur le graphène et ainsi d'augmenter ses capacités [55]. Des défauts sur le graphène peuvent également être délétères pour la capacité, en particulier des groupes hydroxyle, susceptibles de réagir de façon parasite avec l'électrolyte [56].

La recherche sur les matériaux d'électrode est extrêmement active [57] : de nouvelles structures sont régulièrement proposées telles que les nanodiamants [58], les systèmes lamellaires appelées MXenes [59–62], les sphères de carbone dites hautement poreuses pour des films et suspensions d'électrodes [63] ou encore des structures proposant des combinaisons entre celles décrites ci-dessus, par exemple une construction faite de nanotubes et de graphène [64].

Toutes les structures précédemment décrites présentent la particularité d'être très ordonnées. Une structure désordonnée, les carbones activés, a l'avantage considérable de présenter des capacités nettement plus élevées que celles des structures ordonnées : des capacités supérieures à 200 F/g sont fréquemment observées [65], contre des capacités dépassant peu la centaine de F/g pour les structures ordonnées. Les carbones activés sont utilisés à l'heure actuelle à l'échelle industrielle. Ils sont obtenus à partir de précurseurs riches en carbone, qui peuvent être synthétiques - des polymères - ou naturels. Sont classiquement utilisés des coques de noix de coco, du bois, du goudron ou du charbon [20], et plus récemment ont été proposés du pamplemousse [66] ou même du chanvre [67]. Un traitement thermique sous atmosphère inerte permet d'obtenir une poudre de carbone, qui subit ensuite une oxydation sélective dans le dioxyde de carbone, l'eau vapeur ou l'hydroxyde de potassium afin d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux : c'est l'étape dite d'activation [68], qui garantit une capacité élevée. La structure finale est un réseau poreux caractérisé par une large distribution de tailles de pores : des « micropores, souvent appelés par abus de langage des nanopores » (de taille inférieure à 2 nm), des « mésopores » (de 2 à 50 nm) et des « macropores » (de taille supérieure à 50 nm). L'électrode est dite « volumique », elle contient de multiples interfaces, idéales pour le stockage de l'énergie. Des impuretés telles que l'oxygène se trouvent inévitablement dans la structure finale, même si elles sont rares [69]. Les inconvénients des carbones activés sont ces impuretés et le contrôle approximatif des tailles de pores. Comme expliqué en introduction, le lien entre désordre et capacité élevée est encore en phase d'approfondissement dans la communauté des supercondensateurs, et ces deux inconvénients du carbone activé sont deux paramètres qui peuvent perturber la compréhension de ce lien.

Les carbones dérivés de carbure, ou « CDCs » [70–72], permettent de pallier ces deux inconvénients. Ils sont une sorte de compromis entre l'ordre et le désordre. En effet, la façon

dont ils sont synthétisés permet d'obtenir des distributions de tailles de pores moyennes extrêmement bien contrôlées, et seuls d'infimes groupes fonctionnels sont présents en tant qu'impuretés. Ils sont synthétisés à partir de carbures cristallins, composés chimiques de formulation générale  $C_nX_m$ , où X est un élément autre que l'oxygène, comme par exemple TiC, SiC, ZrC. Une halogénéation à haute température permet d'isoler le carbone [73]. S'ensuit un traitement au dihydrogène afin de réduire les impuretés. Quand la température de synthèse augmente (de 400 à 1200 °C), les tailles de pores moyennes augmentent (de 0,6 à 1,1 nm), ainsi que les surfaces spécifiques (de 1000 à 3000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) [70]. Leur coût important implique qu'ils sont à l'heure actuelle essentiellement utilisés à l'échelle du gramme pour les besoins de la recherche. Skeleton Technologies est la seule entreprise au monde ayant commencé la commercialisation de supercondensateurs à base de CDCs. En résumé, les CDCs sont des structures qui, quand elles sont activées, permettent d'obtenir les supercondensateurs les plus performants en termes de capacité et sont les meilleurs modèles pour étudier cette grande capacité. C'est pour ces raisons que les supercondensateurs étudiés dans ce travail sont fabriqués avec des CDCs.

### 1.2.2 | Électrolytes

L'électrolyte se trouvant entre les électrodes du supercondensateur contient des molécules chargées qui vont, sous l'effet d'un champ électrique, s'adsorber sur l'une ou l'autre des électrodes. En toute rigueur, le nom « électrolyte » désigne, dans le cas des solutions, le soluté dissous dans le solvant. Par abus de langage, il est régulièrement employé dans son sens large, à savoir son sens de « milieu conducteur ionique ».

Il existe sous différents états. Les électrolytes solides sont des matériaux qui présentent l'avantage de ne pas autoriser des fuites potentiellement toxiques mais dans lesquels la diffusion des ions est beaucoup plus lente que dans les électrolytes liquides. Il est donc plus courant d'utiliser des électrolytes liquides, dont les trois principaux types sont décrits dans le tableau 1.1.

Les électrolytes aqueux et organiques contiennent des ions dissous soit dans l'eau soit dans un solvant organique. Les liquides ioniques « purs », c'est-à-dire sans solvant, ne contiennent que des anions et des cations ; ce sont des sels fondus liquides à température ambiante. La fenêtre électrochimique correspond à la zone de potentiel dans laquelle il est possible de faire fonctionner le supercondensateur sans provoquer des réactions d'oxydoréduction (cf. chapitre 2). Plus l'électrolyte peut supporter un potentiel élevé, plus la capacité du supercondensateur sera élevée. Au-delà d'un certain potentiel limite, on commencera à observer la dégradation de l'électrolyte.

Les électrolytes organiques ont été les premiers à être utilisés. Ils sont parfois toxiques selon le solvant. Le solvant organique permet de diminuer la viscosité de l'électrolyte. Parmi les solvants, l'acétonitrile (classifié nocif et inflammable) est très souvent utilisé, car il est polaire et liquide sur une large gamme de températures. Ses protons non acides évitent des réactions non désirées. La fenêtre électrochimique très étroite des électrolytes organiques a rendu les liquides ioniques plus intéressants [74–76], malgré leur conductivité assez faible. En plus de pouvoir supporter des potentiels élevés, ils ont une plus large gamme de températures de fonctionnement. Ils ont aussi la possibilité d'être « adaptables » : de nombreuses combinaisons entre anion et cation peuvent être réalisées. Pour ces raisons, c'est avec des liquides ioniques purs ou solvatés dans des solvants organiques que nous travaillons dans cette Thèse.

Il est intéressant de noter qu'il est possible de travailler avec des mélanges d'électrolytes, en particulier de liquides ioniques, afin d'améliorer leurs propriétés [77], mais nous ne modélisons pas ici ces solutions plus complexes. Dans tous les cas, les trois types d'électrolytes présentés dans le tableau 1.1 permettent d'observer des supercapacités.

Electrolytes et Caractéristiques	Electrolytes aqueux	Electrolytes organiques	Liquides ioniques
Fenêtre électrochimique (V)	basse $\approx 0,9$ V	modérée $\approx 2,7$ V	élevée : 3 à 5 V
Conductivité ionique ( $\text{mS.cm}^{-1}$ )	$\geq 400$	60	0,1 à 20
Température de fonctionnement ( $^{\circ}\text{C}$ )	5 à 80	-30 à 80	-50 à 100
Commentaires généraux	facile d'utilisation, sûr, peu cher	cher et parfois toxique	viscosité élevée, conductivité faible

Tableau 1.1 | Trois types d'électrolytes liquides pour les supercondensateurs. Nous travaillons dans cette Thèse avec un exemple de liquide ionique pur et un exemple d'électrolyte organique.

## 1.3 | Mesure de la performance des supercondensateurs

### 1.3.1 | Grandeurs caractéristiques

Dans l'hypothèse où l'on modélise le supercondensateur par une résistance et une capacité indépendante du potentiel, on a principalement deux grandeurs qui permettent

de caractériser ses performances : l'énergie, liée à la capacité, et la puissance [7] :

$$E_{max} = \frac{CU_{max}^2}{2} \text{ et } P_{max} = \frac{U_{max}^2}{4R} \quad (1.3)$$

avec  $E$  l'énergie stockée en Joules,  $C$  la capacité de double-couche en Farads,  $U$  la tension en Volts,  $P$  la puissance en Watts,  $R$  la résistance en Ohms.

La première expression correspond à celle bien connue de l'énergie stockée par un condensateur. La seconde expression évalue la puissance maximale délivrable [7]. Le principe est le suivant : associé en série au supercondensateur, on a un fournisseur de puissance  $V.I$  ; la tension à ses bornes est  $V = U - R.I$ . La puissance maximale accessible au supercondensateur est donc :

$$P = UI - RI^2 \quad (1.4)$$

On peut dériver cette expression en fonction de  $I$ . Le maximum de cette fonction est atteint en  $I_{max} = U/2R$ . En remplaçant cette valeur de courant dans l'équation (1.4), on retrouve bien la puissance donnée en (1.3).

L'énergie est une propriété qui ne dépend pas du temps, c'est une propriété d'équilibre, alors que la puissance est une énergie par unité de temps, c'est donc une propriété dynamique. Comprendre cette distinction est important pour la suite de ce travail, qui s'intéresse majoritairement aux phénomènes dynamiques. Il n'y a pas de relation simple entre énergie et puissance [7].

La tension est choisie par l'utilisateur, elle doit être suffisamment grande pour créer une séparation importante des charges, et suffisamment petite pour ne pas dégrader l'électrolyte. La capacité est une propriété intrinsèque du supercondensateur : plus elle est élevée, puis il est performant. Elle augmente avec la surface de l'électrode. Il est fréquent de l'exprimer en F/g (capacité gravimétrique), F/cm<sup>2</sup> (capacité surfacique) ou en F/cm<sup>3</sup> (capacité volumétrique) [78], selon que l'on souhaite l'exprimer en fonction de la masse, de la surface spécifique, ou du volume de matériau actif. La résistance est également une propriété intrinsèque du supercondensateur ; elle doit être la plus faible possible.

### 1.3.2 | Capacités intégrale et différentielle

Une capacité est une quantité de charge stockée par rapport à un potentiel appliqué. Plus précisément, on peut distinguer la capacité intégrale de la capacité différentielle :

$$C_{int} = \frac{\langle Q_{tot} \rangle}{\Delta \Psi} \text{ et } C_{diff} = \frac{\partial \langle Q_{tot} \rangle}{\partial \Delta \Psi} \quad (1.5)$$

avec  $\langle Q_{tot} \rangle$  la valeur moyenne de la charge portée par les atomes de carbone d'une électrode et  $\Delta\Psi$  la différence de potentiel appliquée entre les électrodes. En pratique, on considère la valeur absolue de  $\langle Q_{tot} \rangle$  puisque la capacité est positive par convention. Le symbole  $\partial$  correspond à une variation infinitésimale de la grandeur concernée. Si la charge moyenne se comporte comme une fonction affine du potentiel, on a  $C_{int} = C_{diff}$ . Le calcul de la capacité intégrale est adapté à tout type d'électrode (cf. partie 1.2.1) alors que le calcul de la capacité différentielle est plus délicat.

Kornyshev [14] a proposé en 2007 une expression analytique pour le calcul de la capacité différentielle avec une approximation de champ moyen (les interactions coulombiennes exactes entre ions ne sont pas calculées) et la prise en compte du volume exclu des ions dans l'expression de l'entropie. Le modèle est applicable aux surfaces planes et aux électrolytes chargés. L'espace occupé par l'électrolyte est représenté par un réseau de points, et une fonction décrit comment l'entropie change si un site du réseau est occupé par des ions. Son expression lui permet de faire des simplifications sur les corrélations ion-ion et sur le potentiel chimique des ions, et de trouver un terme décrivant les profils de densité de charge. L'équation de Poisson mène enfin à l'expression de la capacité différentielle suivante :

$$C = C_0 \cdot \frac{\cosh\left(\frac{u_0}{2}\right)}{1 + 2\gamma \sinh^2\left(\frac{u_0}{2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{2\gamma \sinh^2\left(\frac{u_0}{2}\right)}{\ln\left[1 + 2\gamma \sinh^2\left(\frac{u_0}{2}\right)\right]}}$$

où  $C$  est la capacité différentielle de la double-couche,  $C_0$  est la capacité de Debye,  $u_0$  est la chute de potentiel entre le *bulk* de l'électrolyte et la surface de l'électrode,  $\gamma$  représente le rapport entre le nombre total d'anions et de cations dans le *bulk* et le nombre total de sites disponibles pour ces espèces. En fonction de la valeur de ce paramètre  $\gamma$  de saturation du réseau, analogue à une concentration, deux formes bien distinctes de courbes de capacité sont obtenues : elles sont présentées en figure 1.6. Si  $\gamma$  est faible (ici égal à 0,1), la capacité de double-couche est dite « camel-shaped » (en français, en forme de chameau), alors que quand  $\gamma$  est plus grand (ici égal à 0,5 ou 1), la capacité de double-couche est dite « bell-shaped » (en français, en forme de cloche).

Comme mentionné précédemment, ce modèle est valable pour des surfaces planes. Il permet de reproduire des résultats expérimentaux tels que des courbes capacité-potentiel, mais souffre tout de même de la non prise en compte des corrélations ioniques, particulièrement fortes dans les liquides ioniques. D'autres modèles de calcul de capacité à partir des fluctuations de la charge ont été proposés [79, 80]. Pour des électrodes poreuses, qui présentent une distribution de charge inhomogène, le calcul de la capacité différentielle

est encore plus sensible, et ce sont donc les capacités intégrales qui seront données dans la suite de ce travail.

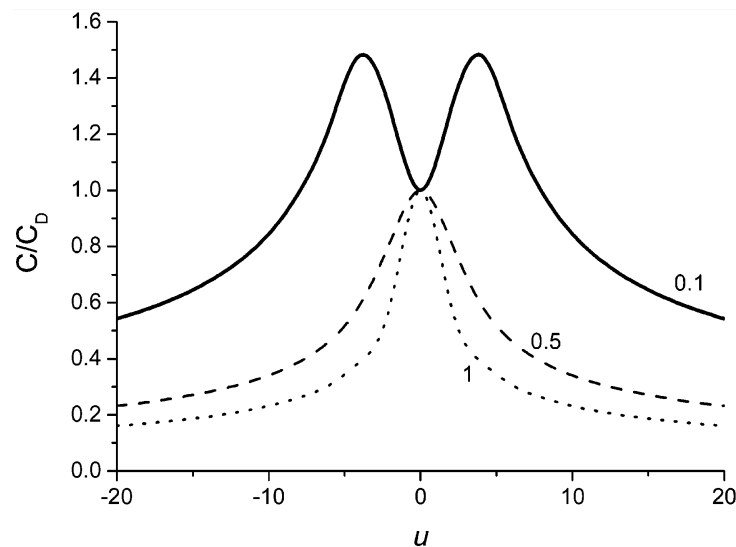


FIGURE 1.6 | Capacité de double-couche en fonction du potentiel d'électrode pour différentes valeurs du paramètre de saturation de réseau  $\gamma$ , donnée par l'équation précédente. D'après [14].

En résumé, pour étudier les supercondensateurs, ou condensateurs à double-couche électrochimique, nous utilisons principalement dans ce travail les CDCs, qui sont de très bonnes structures modèles de par leur porosité contrôlable, et qui peuvent présenter des capacités très élevées quand elles sont activées. Comme ces structures sont désordonnées, et que de plus les électrolytes que nous utilisons sont concentrés, présentant donc de fortes interactions entre particules chargées, les modèles théoriques de double-couche tels que ceux de Gouy-Chapman-Stern, ou de Kornyshev, dont il est question en dernière partie de ce chapitre, ne sont pas parfaitement adaptés à l'étude des supercondensateurs. À l'heure actuelle, ce sont les simulations qui permettent de rendre compte de façon précise du comportement des supercondensateurs. C'est pourquoi nous les utilisons dans ce travail.



## Chapitre 2

# Approcher les supercondensateurs par l'expérience

### Sommaire

<b>2.1</b>	<b>Caractérisation électrochimique</b>	<b>28</b>
2.1.1	La cellule électrochimique	28
2.1.2	Sollicitations constantes ou variant linéairement dans le temps	30
2.1.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique	32
<b>2.2</b>	<b>Résonance magnétique nucléaire</b>	<b>33</b>
2.2.1	Quelques définitions	33
2.2.2	Un exemple d'expérience	34
<b>2.3</b>	<b>Microbalance à quartz</b>	<b>35</b>
2.3.1	Principe	35
2.3.2	Caractéristiques de la cellule et variations de masse avec une ddp	36
<b>2.4</b>	<b>Autres méthodes expérimentales</b>	<b>39</b>



Ce chapitre est consacré aux différentes méthodes expérimentales qui permettent d'étudier les supercondensateurs. En sus de ce chapitre expérimental, tout au long du manuscrit, des liens entre modélisation et expériences seront faits autant que possible, puisque c'est justement le dessein de cette Thèse en collaboration entre les deux laboratoires PHENIX et CIRIMAT que de proposer une association forte entre modélisation et expériences. Une première partie décrit brièvement les bases de l'analyse électrochimique d'un système. Puis sont décrites la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et la microbalance à quartz, plus communément connue sous son acronyme anglais EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance), qui ont été appréhendées au cours de cette Thèse à l'occasion de courts séjours dans les laboratoires de Clare Grey et de Patrice Simon. Enfin, d'autres méthodes expérimentales sont évoquées.

## 2.1 | Caractérisation électrochimique

### 2.1.1 | La cellule électrochimique

Le principe de l'électrochimie est de contrôler électriquement - par la tension ou le courant - des phénomènes chimiques ou physiques. Une cellule électrochimique est composée classiquement d'une électrode étudiée, dite « de travail », d'une contre-électrode, et d'une électrode de référence utilisée pour la définition des potentiels (cf. chapitre 1, partie 1.1.1). La cellule électrochimique est montée dans un système de type « swagelok » [81] (cf. figure 2.1 issue de [8]), dont l'utilisation pour l'étude des batteries et des supercondensateurs est relativement récente, et qui présente l'avantage de nécessiter peu de matière pour le montage, en comparaison avec les cellules électrochimiques de verre [82, 83]. L'électrode de travail est composée de carbone CDC et la contre-électrode est composée de carbone activé, moins onéreux, de grande surface spécifique pour qu'elle ne soit pas limitante (on choisit une masse cinq fois plus grande pour cette électrode). Un fil d'argent est utilisé en tant qu'électrode de référence pour contrôler les potentiels des électrodes négative et positive séparément pendant le cyclage. Les deux électrodes de carbone doivent avoir des tailles identiques pour avoir un bon recouvrement dans le swagelok et assurer une certaine homogénéité dans la distribution de courant. Des collecteurs de courant en aluminium traité (un collecteur de courant doit être stable et excellent conducteur) sont placés derrière chaque électrode et deux couches de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de polyTetraFluoroEthylene (PTFE) sont utilisées comme séparateur [21] (cf. schéma des différents composants du supercondensateur au chapitre 1, figure 1).

Quatre poudres de CDCs (de l'entreprise Y-carbon, USA) sont principalement utilisées au CIRIMAT : les CDCs synthétisés à 1200 °C et 950 °C ont une taille de pores moyenne de 0,9 nm, le CDC 800 °C, une taille de pores moyenne de 0,75 nm, et le CDC 400 °C, une taille de pores moyenne de 0,65 nm. Les tailles de pores sont mesurées par la méthode

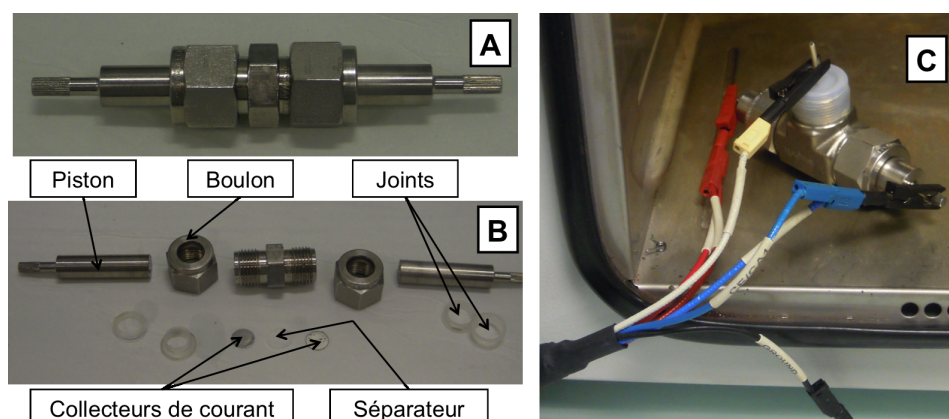


FIGURE 2.1 | Photographies des cellules de type « swagelok ». A : Cellule à deux électrodes pour une mesure de conductivité. B : Cellule ouverte et nom des différents composants. C : Cellule à trois électrodes reliées au potentiostat pour une mesure de capacité. D'après [8].

« BET », du nom de ses auteurs Brunauer, Emmett et Teller [84], en utilisant les méthodes d'adsorption de gaz ( $N_2$  ou Ar). L'équation « BET » relie la quantité de gaz adsorbée dans un matériau à la quantité de gaz adsorbée en surface pour différentes valeurs de pression  $P/P_0$  données. Des mesures de porosité par  $CO_2$  sont également faites. Les films de CDC sont préparés en mélangeant 95% en poids de poudre de CDC avec 5% de poudre liante de PTFE avec de l'éthanol évaporé sous vide par la suite. Une fois laminées, des électrodes de 8 mm de diamètre sont découpées. L'épaisseur du film actif varie de 250 à 300  $\mu m$  selon les températures de synthèse des CDCs, avec une densité surfacique de 15  $mg/cm^2$ .

Les liquides ioniques utilisés lors des expériences au CIRIMAT proviennent de l'entreprise Solvionic, France. Avec le 1-ethyl-3-methyl imidazolium bis(trifluoro methyl sulfonyl)imide, noté [EMI][TFSI], il est possible de travailler sans solvant ; sa viscosité est de 35,55 cP à 25 °C. Le 1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate, noté [BMI][PF<sub>6</sub>], est quant à lui très visqueux à l'état pur (sa viscosité est de 284,49 cP à 25 °C) et donc les mobilités des ions sont très faibles, les capacités obtenues ne sont pas suffisantes (la chute ohmique empêche de mesurer la capacité). Il est alors nécessaire de travailler avec un solvant, ou à haute température (60 °C minimum). Afin d'empêcher toute dégradation des liquides ioniques par contact avec l'air, l'assemblage de la cellule est obligatoirement réalisé en boîte à gants sous atmosphère d'argon (la présence d'O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O étant contrôlée et inférieure à 1 ppm).

### 2.1.2 | Sollicitations constantes ou variant linéairement dans le temps

Un certain nombre de méthodes expérimentales décrites ci-après permettent de caractériser électrochimiquement la cellule électrochimique de type swagelok [85, 86]. Les expériences de caractérisation électrochimique sont réalisées après chaque montage, afin de vérifier sa fiabilité, et de mesurer les propriétés les plus importantes telles que la capacité et la fenêtre électrochimique du système matériau/électrolyte/collecteur de courant (située entre les pics d'oxydation et de réduction correspondant à la décomposition de l'électrolyte). Elles sont préliminaires à d'autres expériences plus poussées comme la RMN ou l'EQCM, décrites dans les parties suivantes 2.2 et 2.3.

#### Caractérisation électrochimique à $I$ ou $V$ constants : chronoampérométrie ou chronopotentiométrie

Pour étudier la dépendance temporelle d'un système, on peut imposer une tension constante dans le temps ou un courant constant : on parle alors de contrôle potentiostatique (chronoampérométrie) ou galvanostatique (chronopotentiométrie). On obtient respectivement une réponse soit en courant, soit en potentiel.

Le terme de chronoampérométrie peut être aussi utilisé dans un sens plus restrictif pour désigner des expériences à « sauts » ou « marches » (la sollicitation est constante pendant le temps de l'impulsion). Par exemple, une valeur de potentiel est imposée, et un temps fixe est respecté (par exemple, 2 minutes) avant de passer à une valeur de potentiel supérieure. Dans ce temps imparti, des grandeurs comme le courant ont le temps de revenir à l'équilibre.

Le cyclage galvanostatique [87] est une expérience de chronopotentiométrie qui consiste en une charge à intensité constante, suivie d'une décharge, à intensité de signe opposé. Cette séquence peut être répétée plusieurs fois. On applique à la cellule un courant constant, de l'ordre de quelques mA, on donne un potentiel limite à atteindre, et on enregistre la réponse en potentiel du système. On obtient des courbes de variation du potentiel en fonction du temps, ou de charge en fonction du potentiel.

Un calcul très simple permet d'obtenir la capacité du système. Par définition :

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (2.1)$$

avec  $I$  le courant en Ampère,  $Q$  la charge en Coulombs. En dérivant  $Q = C.V$  ( $C$  est la capacité en Farads,  $V$  le potentiel en Volts), on a :

$$\frac{dQ}{dt} = C \cdot \frac{dV}{dt} \quad (2.2)$$

avec  $dV/dt$  la vitesse de balayage en V/s. Si l'on intègre l'équation 2.1 pour obtenir  $Q$ , connaissant  $V$ , on obtient finalement la capacité  $C$ .

### Caractérisation à vitesse de balayage constante : voltammétrie cyclique

La sollicitation peut aussi varier dans le temps. Dans une expérience de voltammétrie cyclique, aux bornes de la cellule électrochimique, la différence de potentiel évolue linéairement en fonction du temps. La vitesse de balayage  $dV/dt$  et la fenêtre totale de potentiel (entre  $U_1$  et  $U_2$ ) appliquée à la cellule sont fixées. La forme du potentiel appliqué est représentée en figure 2.2. L'étude du supercondensateur est donc dynamique, et l'on peut accéder à des données cinétiques. On obtient une réponse en courant  $I$ , classiquement représentée par des courbes intensité-potentiel (figure 2.3). Dans le cadre de notre travail, ce courant résulte de l'adsorption électrostatique des ions de l'électrolyte sur le carbone.

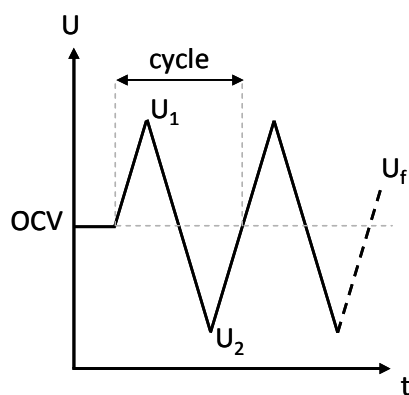


FIGURE 2.2 | Application d'un potentiel lors d'une expérience de voltammétrie cyclique. D'après [83].

Si le supercondensateur était idéal, on aurait un rectangle parfait (figure 2.3, à gauche). Les bords non droits du voltammogramme réel (figure 2.3, à droite) sont témoins des résistances de la cellule expérimentale non idéale (résistances aux interfaces des différents éléments composant la cellule et résistance de l'électrolyte dans les pores et dans le *bulk*), retrouvée dans la formule de la constante de temps de charge  $\tau = RC$ . La déformation observée peut être symétrique [88], ou dissymétrique (cf. la figure 2.6 obtenue lors des expériences réalisées au cours de ce travail). En principe, lors des cycles de charge-décharge successifs, les courbes intensité-potentiel doivent rester identiques. Si des pics de courant

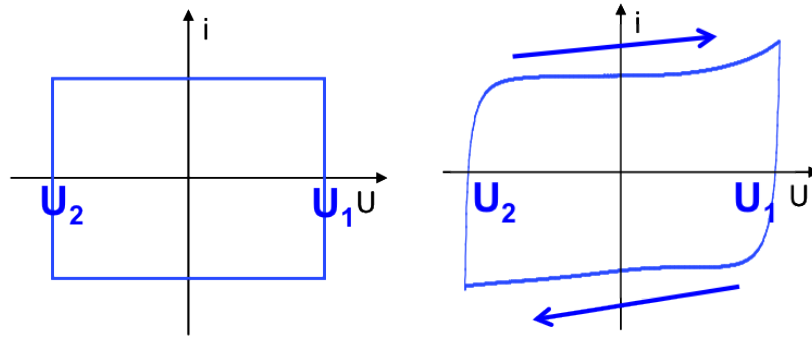


FIGURE 2.3 | Courbes intensité-potentiel obtenues lors d'une expérience de voltammétrie cyclique. Si le supercondensateur est idéal, on a un rectangle parfait (à gauche). Les bords non droits du voltammogramme (à droite) traduisent les résistances de la cellule expérimentale non idéale. Figure adaptée de [83].

apparaissent aux potentiels extrêmes, ils témoignent de la dégradation de l'électrolyte (oxydation ou réduction), ou d'autres réactions électrochimiques non désirées. Comme à partir des expériences de cyclage galvanostatique, il est possible de calculer la capacité à partir des expériences de voltammétrie cyclique.

### 2.1.3 | Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'observer le comportement des électrodes de carbone constituant la cellule électrochimique selon la fréquence d'une perturbation en tension et de mesurer la résistance ionique de l'électrolyte dans les pores. Une variation de tension sinusoïdale de faible amplitude (une dizaine de mV/s) et de pulsation  $\omega$  est imposée :

$$\Delta U(\omega) = \Delta U_{max} \exp(j\omega t) \quad (2.3)$$

et le courant sinusoïdal réponse déphasé d'un angle  $\phi$  est mesuré :

$$\Delta I(\omega) = \Delta I_{max} \exp(j\omega t + \phi) \quad (2.4)$$

De même dimension qu'une résistance, l'impédance est définie par le rapport  $\Delta U/\Delta I = Z$ . Graphiquement, on représente habituellement l'impédance sous la forme d'un diagramme de Nyquist qui met en relation l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance avec sa partie réelle (figure 2.4) : dans la limite des hautes fréquences, au niveau de l'intersection du diagramme avec l'axe des abscisses, la valeur de la résistance pure est obtenue, souvent appelée  $R_s$ . Dans le domaine des fréquences intermédiaires (partie du diagramme dont la pente est inclinée à  $45^\circ$ ), il y a propagation du signal électrique, donc des ions, dans la structure poreuse du carbone, jusqu'à la fréquence de coude, où le diagramme change brusquement de pente. On se trouve alors dans le domaine des basses fréquences et la

cellule adopte le comportement d'une capacité pure. Il est également possible d'évaluer la résistance ionique de l'électrolyte dans les pores. Elle correspond à la différence entre la  $R_s$  et l'intersection avec l'axe des abscisses de la droite des basses fréquences.

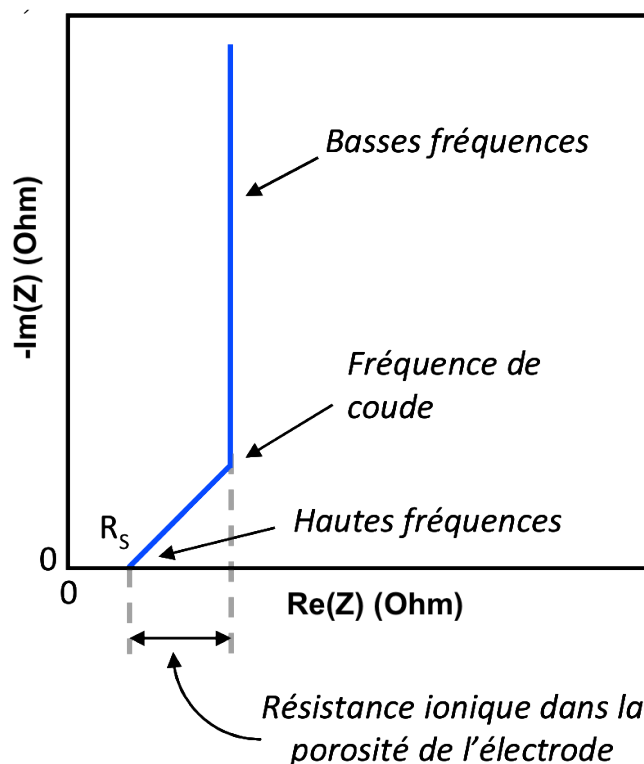


FIGURE 2.4 | Représentation classique du diagramme du Nyquist mettant en relation l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance  $Z$  avec sa partie réelle. Adapté de [83].

## 2.2 | Résonance magnétique nucléaire

### 2.2.1 | Quelques définitions

La Résonance magnétique nucléaire (RMN) est une des méthodes expérimentales qui permet d'étudier le comportement des supercondensateurs. De nombreux ouvrages (celui de Canet [89] par exemple) décrivent les grands principes de cette méthode qui ne seront pas détaillés ici. La RMN permet de détecter la signature de certains noyaux qui, lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique radiofréquence, peuvent absorber l'énergie du rayonnement. Deux types d'expériences RMN peuvent être réalisés : des expériences de RMN *in situ* [90–93], utilisées dans le laboratoire de Clare Grey à l'Université de Cambridge visité au cours de cette Thèse, et des expériences de RMN *ex situ* [94]. Des expériences réalisées *in situ* signifient que la cellule électrochimique est montée, soumise à l'analyse, et elle n'est plus démontée pour quantifier les résultats

obtenus. Dans les analyses *ex situ*, la cellule est ouverte pour les besoins de la caractérisation. L'ouverture peut entraîner l'évaporation d'espèces volatiles, en particulier du solvant organique. Une expérience de RMN *in situ* est donc a priori plus précise et nécessite plusieurs jours pour être menée à bien, contrairement aux expériences *ex situ* qui sont plus rapides. Mais les expériences de RMN *ex situ* sont réalisées à l'angle magique, axe autour duquel tourne l'échantillon, et la résolution du spectre est donc bien meilleure. Précisons enfin que l'échelle de temps de la RMN est de l'ordre de la milliseconde. Des phénomènes ayant lieu sur une échelle de temps plus courte ne sont donc pas observables par RMN. La modélisation permet d'accéder à des échelles de temps plus courtes.

### 2.2.2 | Un exemple d'expérience

Lors du court séjour dans le laboratoire de Clare Grey, encadré par Alexander Forse, des expériences de RMN *in situ* ont été réalisées sur des CDCs de taille de pores moyenne 0,65 nm (CDC 600) et 0,9 nm (CDC 1000), en contact avec le liquide ionique pur [EMI][TFSI], sans application d'une différence de potentiel. Le système étudié est monté en boîte à gants, comme l'exige la manipulation des liquides ioniques. Le carbone et le liquide ionique sont introduits dans un rotor, classiquement utilisé en RMN du solide, pour pouvoir faire tourner l'échantillon et voir apparaître les pics de RMN. Avec l'électrolyte [EMI][TFSI], les espèces visibles en RMN sont l'hydrogène et le fluor. La RMN de l'hydrogène est quasi impossible à interpréter puisqu'il existe trop de protons de types différents dans la molécule. La RMN du fluor quant à elle donne des résultats exploitables. Pour ce qui est du matériau, en comparaison avec la RMN de structures de carbone plus ordonnées comme décrites en 1.2.1, la RMN des CDCs est délicate à interpréter. L'expérience a montré qu'un spectre RMN de CDCs en contact avec un électrolyte solvaté dans l'acétonitrile présente deux pics caractéristiques [95], attribués aux ions fortement adsorbés d'une part et aux ions moins fortement adsorbés ou libres d'autre part. Au fur et à mesure que l'électrolyte est mis au contact du carbone, le premier pic des ions adsorbés apparaît, puis le second pic des espèces libres prend de plus en plus d'importance. Des modèles de type gaz sur réseau permettent de confirmer cette allure des spectres RMN dans les matériaux poreux [96]. L'expérience réalisée ici avec le liquide ionique pur et le CDC 1000 montre bien la présence des deux pics (figure 2.5) même s'ils sont moins nets que ceux obtenus en présence de solvant [95]. En comparant maintenant les spectres de la figure 2.5 obtenus pour les deux CDCs, on s'aperçoit que le pic correspondant aux ions adsorbés est quasi inexistant pour le CDC 600 aux plus petits pores, ce qui indique que les anions rentrent beaucoup moins facilement dans cette électrode aux pores trop petits.



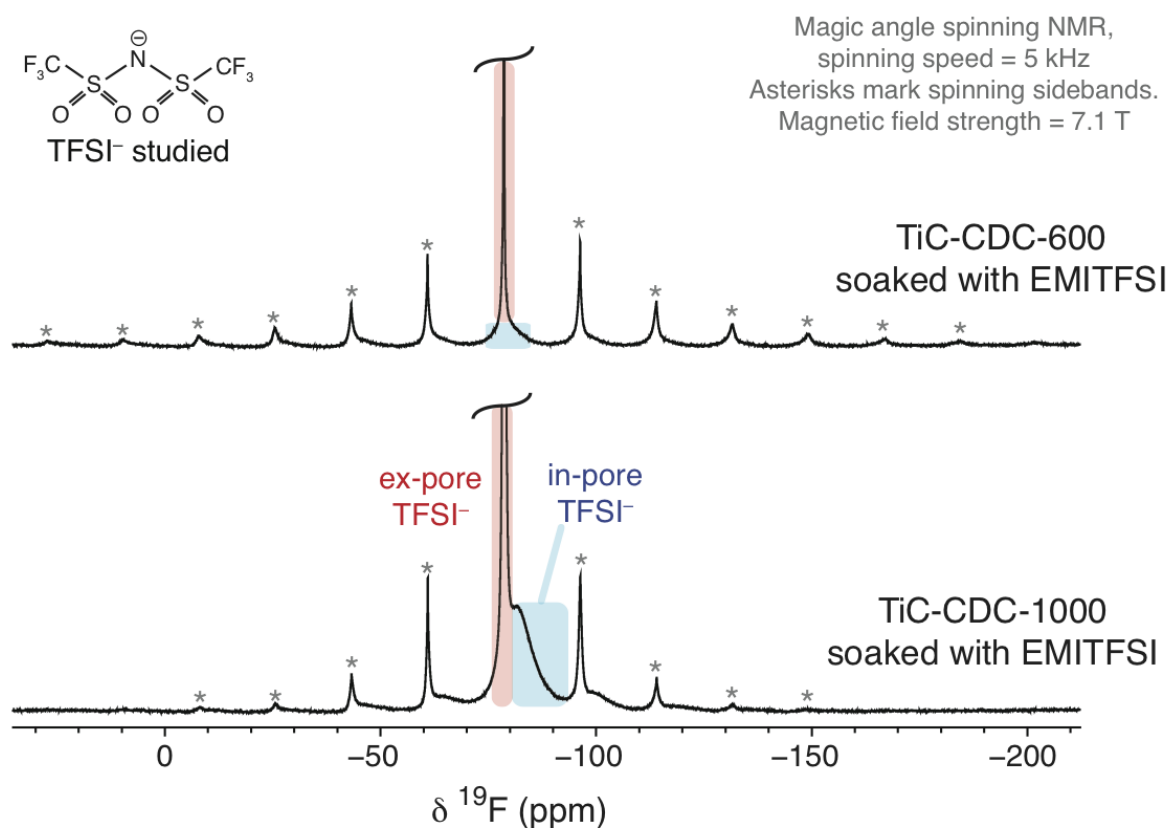


FIGURE 2.5 | Spectres de RMN obtenu lors des expériences *ex situ* réalisées avec Alexander Forse, pour deux CDCs différents. Le pic correspondant aux ions adsorbés est quasi inexistant pour le CDC 600 aux plus petits pores, ce qui indique que les anions rentrent beaucoup moins facilement dans cette électrode.

## 2.3 | Microbalance à quartz

### 2.3.1 | Principe

La microbalance à quartz [97–99], également dénommée par son acronyme anglais EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) est une technique *in situ* qui a commencé à être utilisée dans le laboratoire CIRIMAT avec la Thèse de Wan-Yu Tsai. Cette méthode exploite les propriétés piézo-électriques du quartz, qui se déforme sous l'effet d'un champ électrique. Les variations de la fréquence de résonance du cristal de quartz  $\Delta f$  sont reliées à des variations de masse  $\Delta m$  par l'équation de Sauerbrey [100] :

$$\Delta m = -C_f \Delta f = -\frac{\sqrt{\rho\mu}}{2f_0^2} \Delta f \quad (2.5)$$

avec  $\rho$  la densité du quartz,  $\mu$  son module de cisaillement,  $f_0$  la fréquence de résonance fondamentale du quartz, et  $C_f$  la constante de calibration (ou facteur de sensibilité). Pour avoir



une idée des ordres de grandeur, pour l'électrolyte ACN - [BMI][PF<sub>6</sub>],  $C_f = 17,5$  mg/Hz. Selon l'épaisseur du quartz commercial, la fréquence de résonance fondamentale  $f_0$  change (moins il est épais, plus elle augmente). Une expérience d'EQCM est délicate à mettre en place, essentiellement pour des raisons de sensibilité aux impuretés qui peuvent réduire la fenêtre électrochimique d'une part et aux vibrations de l'environnement de travail d'autre part. De plus, les solvants organiques peuvent dégrader le liant utilisé pour mettre en forme la poudre de carbone. Ainsi, les expériences sont toujours reproduites au moins deux fois dans une durée maximum de 10 h afin de tester la fiabilité des résultats. Les premières expériences réalisées au CIRIMAT ont été menées sur le liquide ionique [EMI][TSFI] [101], plus facile à manipuler que le [BMI][PF<sub>6</sub>], comme expliqué en début de chapitre. Au cours du séjour au CIRIMAT dans le cadre de cette Thèse, des expériences ont été réalisées avec le [BMI][PF<sub>6</sub>], électrolyte utilisé dans les simulations (cf. chapitre 3).

### 2.3.2 | Caractéristiques de la cellule et variations de masse avec une ddp

#### Caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique

Des expériences d'EQCM ont été réalisées au cours de cette Thèse lors de séjours dans le laboratoire CIRIMAT. Un des systèmes analysés est constitué de CDC 400, de taille de pores moyenne 0.65 nm, mis en contact avec l'électrolyte [BMI][PF<sub>6</sub>], solvato dans de l'acétonitrile à 1,5 M. Ce système n'ayant jamais été étudié auparavant, il est d'abord caractérisé électrochimiquement au moyen de la voltammétrie cyclique, dans un montage de type swagelok tel que décrit en partie 2.1.1. Les voltammogrammes sont présentés en figure 2.6 : un cyclage est réalisé dans la zone des potentiels positifs (« polarisation positive »), un autre dans la zone des potentiels négatifs (« polarisation négative ») avant la réalisation d'un *scan* dit « complet », couvrant l'ensemble de la fenêtre de potentiel. Les polarisations séparées et le *scan* complet doivent conduire au même résultat, comme c'est le cas ici. La fenêtre électrochimique obtenue est de 2,7 V. Elle ne sera pas la même pour les expériences d'EQCM. En effet, dans ces dernières, les quantités de matériau de carbone y sont moindres, donc les courants capacitifs sont plus petits (de l'ordre du microampère, contre des milliampères pour le swagelok), et les impuretés sont plus gênantes. Les courants faradiques liés à l'activité de l'électrolyte sur l'or aux potentiels extrêmes sont exacerbés. La fenêtre est donc de l'ordre de 1,5 V pour l'EQCM. Les voltammogrammes n'ont pas une forme rectangulaire. En effet, le CDC testé ici a des petits pores ; les ions sont trop volumineux pour charger correctement l'électrode, et le comportement obtenu n'est pas capacitif.

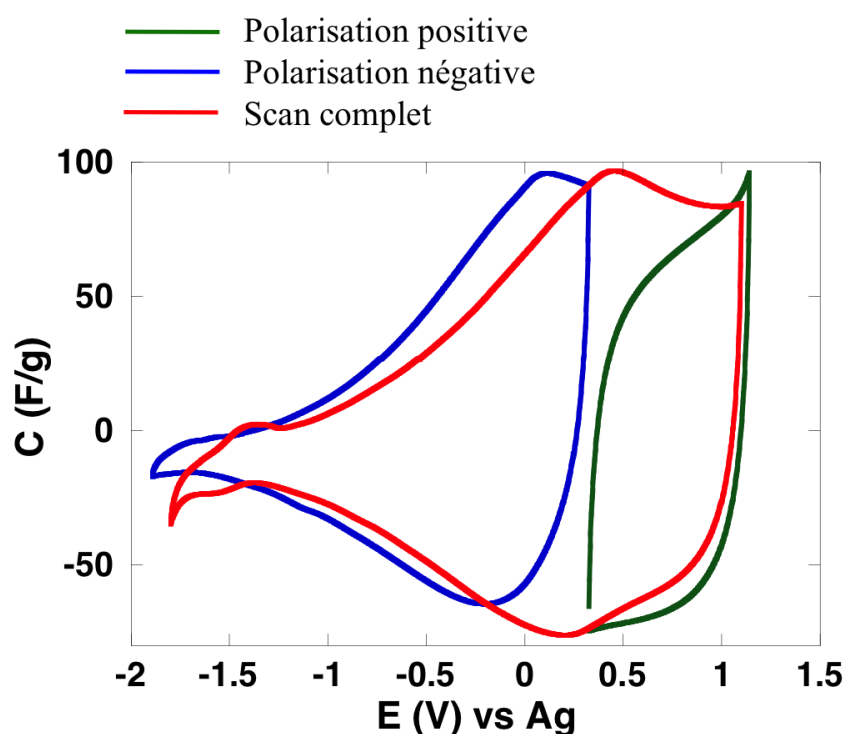


FIGURE 2.6 | Voltammétrie cyclique pour le système composé de carbone CDC 400 en contact avec une solution d'ACN - [BMI][PF<sub>6</sub>]. La distorsion dissymétrique est due à une résistance du liquide ionique.

### Expérience d'EQCM

Pour préparer une cellule d'EQCM mimant un supercondensateur, du carbone est déposé sur le cristal de quartz, après nettoyage de ce dernier. La quantité de dépôt exacte n'est pas contrôlable a priori ; nous savons que nous déposons entre 20 et 60  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de carbone. Le dépôt est donc une étape très délicate. L'objectif est que le courant dans le système quartz et carbone soit environ quinze fois supérieur à celui du quartz sans carbone. Le collecteur de courant est juxtaposé au quartz. Il est le plus souvent composé d'or, mais ce peut être également du platine ou de l'aluminium. La cellule électrochimique est toujours composée d'une électrode de travail, d'une contre-électrode et d'une électrode de référence. L'appareil d'EQCM recherche constamment la fréquence de résonance de la cellule. Lorsque l'on soumet la cellule à une variation de potentiel, il est possible d'obtenir des courbes où  $\Delta m$  varie en fonction de la ddp ou de la charge sur les atomes de carbone : en figure 2.7 est reproduite la courbe obtenue pour le système CDC à taille de pores moyenne 1 nm en contact avec une solution de ACN - [BMI][PF<sub>6</sub>] (pour permettre la comparaison avec la modélisation, cf. annexe A). La partie gauche de la figure 2.7 correspond à la charge de l'électrode négative, et la partie droite correspond à la charge de l'électrode positive. À l'OCV (acronyme d'« Open Circuit Voltage », potentiel en circuit ouvert), on considère que la masse est nulle. Toute la masse supplémentaire mesurée avant

ou après l'OCV correspond à  $\Delta m$ . Plus le supercondensateur est chargé, plus la masse de l'électrode augmente (la variation est linéaire), témoignant du fait que des ions rentrent dans l'électrode. Quand la masse ne varie pas linéairement avec la charge, on considère qu'il y a dominance d'échange d'ions ou d'acétonitrile entre l'électrode et le *bulk*. Avec une taille de pores moyenne grande comme 1 nm, on observe en général une augmentation de la masse lors de la charge de chacune des électrodes. Il est important de préciser que toutes les quantités accessibles sont des quantités qui permettent d'accéder à des résultats à l'échelle de l'électrode. La simulation quant à elle permet l'observation des phénomènes aux échelles de l'électrode et du pore. Des courbes d'évolution de la masse d'électrode en fonction de la valeur de la charge obtenues par simulation sont présentées en annexe A.

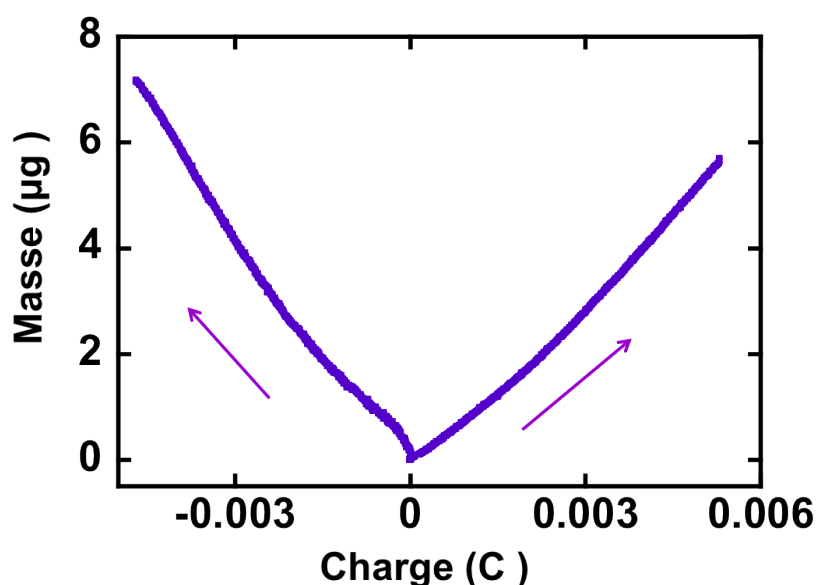


FIGURE 2.7 | Résultats typiquement obtenus par des expériences d'EQCM. Le système ici est constitué de CDC à taille de pores moyenne de 1 nm en contact avec une solution de ACN - [BMI][PF<sub>6</sub>]. Avec une taille de pores moyenne grande comme 1 nm, on observe en général une augmentation de la masse lors de la charge de chacune des électrodes.

Il est possible d'aller plus loin dans l'analyse quantitative des données : pour la partie droite de la courbe par exemple, pour une mole de charge positive stockée dans l'électrode, la pente donne une augmentation de masse d'environ 110 g/mol. Ce changement de masse peut être expliqué par de multiples combinaisons d'entrées et de sorties d'anions et de cations, de solvant. Si l'on suppose que la quantité d'acétonitrile reste constante dans l'électrode pendant le processus de charge (cette hypothèse est confirmée par les données de modélisation, cf. partie 6.2.2 du chapitre 6), que X moles de [BMI<sup>+</sup>] de masse molaire 139 g/mol quittent l'électrode et que Y moles de [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] de masse molaire 145 g/mol rentrent

dans l'électrode, l'équation 2.6 doit être vérifiée ; elle a de nombreuses solutions.

$$- 139 X + 145 Y = 110 \quad (2.6)$$

## 2.4 | Autres méthodes expérimentales

D'autres méthodes en plus de la RMN et de l'EQCM sont prometteuses pour l'étude des supercondensateurs. Récemment, une méthode *in situ* de réflectivité des rayons-X en temps réel (en anglais, « real-time X-ray reflectivity (XR) ») a été proposée pour étudier la dynamique de la double-couche électrique à l'interface graphène/liquide ionique soumise à différents potentiels [102]. Des techniques d'infrarouge *in situ* sur des CDCs et des oignons de carbone en contact avec le liquide ionique [EMI][TSFI] ont permis d'appréhender des questions dynamiques [103]. Le groupe de Oskar Paris en Autriche travaille, avec Christian Prehal, sur la méthode *in situ* SAXS/WAXS (pour « Small Angle X-ray scattering », dont le principe est proche du SANS, « Small Angle Neutron Scattering », également applicable aux supercondensateurs [104]), en tant que nouvelle méthode pour étudier le transport des ions dans les systèmes microporeux, dans le but de suivre la diffusion d'ions dans les pores et de calculer des concentrations ioniques. Pour l'instant, les systèmes étudiés avec succès par cette méthode sont les nanoélectrodes faites de nanoparticules cristallines (en anglais « NCs ») [105]. Enfin, ont également été publiées des méthodes utilisant le microscope à force atomique (en anglais « AFM ») [106,107].

Un des problèmes qui se pose à l'heure actuelle est de pouvoir étudier le même système électrode/électrolyte par différentes méthodes, afin de pouvoir faire des comparaisons. En effet, chaque méthode a ses exigences qui orientent plutôt vers un certain type de matériau d'électrode ou un certain type d'électrolyte. Ainsi en EQCM et en RMN, le liquide ionique [EMI][TSFI] est souvent étudié en première intention puisqu'il est plus facilement manipulable que le [BMI][PF<sub>6</sub>], trop visqueux quand il est utilisé pur à température ambiante. La modélisation dans cette Thèse a été quant à elle réalisée avec du [BMI][PF<sub>6</sub>], puisqu'un modèle à gros grains performant est disponible pour cet électrolyte. Néanmoins, l'existence de nombreuses méthodes d'analyse des supercondensateurs est très satisfaisante et permet de travailler dans la complémentarité. Dans certains cas, il est possible de réaliser des comparaisons pertinentes qui sont présentées au long de cette Thèse.



## Chapitre 3

# Approcher les supercondensateurs par la modélisation

### Sommaire

<b>3.1</b>	<b>Modéliser le matériau et l'électrolyte . . . . .</b>	<b>42</b>
3.1.1	Modéliser le matériau . . . . .	42
3.1.2	Modéliser l'électrolyte . . . . .	46
3.1.3	Le supercondensateur modélisé . . . . .	48
<b>3.2</b>	<b>Généralités sur la dynamique moléculaire . . . . .</b>	<b>49</b>
3.2.1	Choix de l'ensemble thermodynamique . . . . .	49
3.2.2	Choix de la température . . . . .	50
3.2.3	Conditions aux limites périodiques . . . . .	51
3.2.4	Potentiel d'interaction entre sites . . . . .	51
<b>3.3</b>	<b>Singularité du code de dynamique moléculaire utilisé . . . . .</b>	<b>54</b>
3.3.1	Calculer « à charges constantes » ou « à charges fixes » . . . . .	54
3.3.2	Calculer « à potentiel constant » ou « à charges fluctuantes » . . . . .	55
3.3.3	Exemple de comparaison entre les deux méthodes . . . . .	58
<b>3.4</b>	<b>Détail des systèmes simulés . . . . .</b>	<b>60</b>

Ce troisième chapitre décrit les choix que nous avons faits pour modéliser les supercondensateurs avant de réaliser les simulations à proprement parler. Comme vu précédemment au chapitre 1, deux des éléments clés du supercondensateur sont le matériau d'électrode et l'électrolyte : les modèles choisis pour les représenter sont expliqués dans ce chapitre. Puis, la méthode de simulation par dynamique moléculaire est décrite et nous détaillons en quoi le code de dynamique moléculaire « maison » *metalwalls* utilisé est singulier : il permet de prendre en compte la polarisation explicite de la surface métallique qui varie au cours de la simulation. Enfin, nous présentons tous les systèmes étudiés dans cette Thèse par la modélisation.

## 3.1 | Modéliser le matériau et l'électrolyte

### 3.1.1 | Modéliser le matériau

Comme expliqué dans la partie 1.2.1 du chapitre 1, les supercondensateurs sont composés d'électrodes de carbone. Il est possible de choisir différents modèles pour les représenter, en fonction de l'information recherchée. Nous ferons principalement la différence entre deux modèles : celui du plan et celui de l'électrode poreuse. Les travaux précédemment menés au laboratoire ont été consacrés à l'étude exhaustive de surfaces planes de graphite [108]. Au cours de cette Thèse, les simulations ont été réalisées très majoritairement avec des structures complexes de CDCs. Ponctuellement, des nanotubes (cf. ci-après) et des surfaces planes (cf. chapitre suivant) ont été utilisés pour représenter le matériau carbone.

#### Les électrodes de CDC

Les électrodes utilisées pour la plupart de nos supercondensateurs ont été obtenues par Palmer *et al.* au moyen d'une méthode de dynamique moléculaire avec trempe (en anglais « quenched molecular dynamics », ou « QMD ») [109, 110]. Un champ de force réactif est utilisé, c'est-à-dire que les liaisons chimiques peuvent être brisées et reformées. Le point de départ des simulations est du carbone à l'état liquide. Des trempes sont réalisées à différentes vitesses et des structures figées d'électrodes poreuses sont obtenues. Plus les vitesses de trempes sont élevées, plus les structures obtenues sont désordonnées et ont de petits pores en moyenne. Des analyses sur ces structures telles que des calculs d'isothermes d'adsorption, de surface spécifique, de distribution de taille de pores permettent de les faire correspondre à de réels CDCs synthétisés à une température donnée.

En figure 3.2 sont reproduites les deux structures de CDCs obtenues par les vitesses de trempe extrêmes, « 1x » et « 64x », extraites de [109] : des images HRTEM (pour « High-Resolution Transmission Electron Microscopy », en français « Microscopie de Transmission Electronique Haute Résolution ») des structures finales ont été calculées et comparées

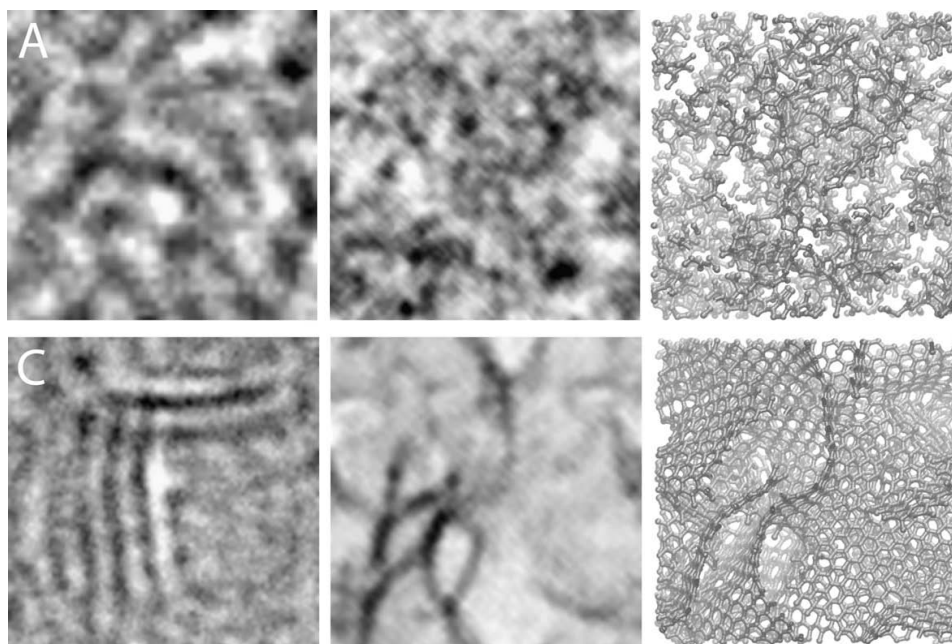


FIGURE 3.1 | A gauche, images HRTEM expérimentales des carbones synthétisés à 400°C (en haut) et à 1200 °C (en bas). Au centre, images HRTEM simulées pour les CDCs appelés « QMD 64x » (en haut) et « 1x » (en bas). À droite, représentation des structures modélisées « QMD 64x » (en haut) et « 1x » (en bas). À cause de la différence d'épaisseur entre la structure simulée et la structure expérimentale, la précision des images ne doit pas être prise en compte et ce sont essentiellement les tendances d'organisation qui sont importantes. D'après [109].

aux images HRTEM obtenues par l'expérience. À cause de la différence d'épaisseur entre la structure simulée et la structure expérimentale, la précision des images ne doit pas être prise en compte et ce sont essentiellement les tendances d'organisation qui sont importantes. Pour le carbone obtenu par synthèse à 400 °C, les images expérimentales HRTEM montrent une structure très amorphe constituée de petits fragments de carbone, comme c'est le cas dans la structure 64x (ces deux structures se correspondent). À l'inverse, pour le carbone obtenu à 1200 °C, comme pour le CDC 1x, des fragments de feuillets de graphène organisés en parallèle comme dans le graphite peuvent être observés (ces deux structures se correspondent). Même si les CDCs réels ont inévitablement quelques impuretés sous la forme de groupes fonctionnels, elles sont extrêmement peu nombreuses, du fait des traitements thermiques post-synthèse (600 °C sous  $H_2$ ), et il est donc acceptable de ne pas les prendre en compte systématiquement pour la modélisation. Des structures de carbone de Palmer *et al.* nous supprimons les carbones coordonnés seulement une fois. Ces carbones étaient susceptibles de développer des charges artéfactuelles trop importantes lorsque soumis à un potentiel. En outre, seules ont été conservées pour cette Thèse les structures qui avaient une densité suffisante pour être réalistes. Elles sont reportées dans la figure 3.2 avec quelques-unes de leurs caractéristiques. Dans la suite de ce travail, nous



utilisons pour distinguer les CDCs la notation avec la température, afin de comparer plus facilement les résultats avec les expériences.

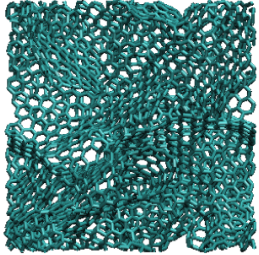
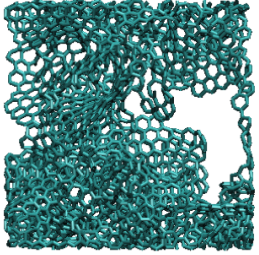
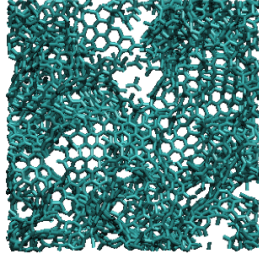
Nom du CDC et représentation	CDC 1200	CDC 950	CDC 800
			
T de synthèse (°C)	1200	950	800
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	1500	1400	1500
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0.941	0.945	0.939
Taille de pore moyenne (nm)	0.9	0.9	0.75
Commentaires	zones graphitiques, carbones hautement coordonnés	un gros pore, et de tous petits pores	nombreux carbones isolés, petits feuillets de graphène courbés

FIGURE 3.2 | Les structures utilisées au cours de cette Thèse sont les suivantes : le carbone dit 1x, qui correspond au CDC-1200 (synthétisé à 1200 °C), le carbone 4x qui correspond au CDC-950, et le carbone 8x qui correspond au CDC-800.

La surface spécifique et la taille de pores moyenne sont des quantités délicates à évaluer et sont parfois l'objet de controverses [111, 112]. La principale raison de cette difficulté est qu'il est difficile de définir précisément ce qu'est un pore dans une structure désordonnée. Un pore peut être ouvert ou fermé, donc accessible ou non. Où poser la limite du contour du pore ? Quand un pore devient-il deux pores ? La nomenclature IUPAC [113] propose de nommer les pores en fonction de leur taille, mais cette définition ne fait pas loi (cf. chapitre 1, partie 1.2.1). De nombreuses recherches se consacrent à la caractérisation mathématique des pores [114, 115]. Parmi les différentes méthodologies proposées, les gyroïdes, surfaces minimales triplement périodiques sont des façons prometteuses de caractériser mathématiquement les systèmes poreux [116–118].

En pratique, expérimentalement, la surface spécifique est calculée à partir de la quantité d'argon ou d'azote adsorbée dans le matériau au moyen de l'équation dite « BET », du nom des trois chercheurs Brunauer–Emmett–Teller [84, 119]. La distribution de taille de pores est obtenue à partir des isothermes d'adsorption, courbes de volume de gaz adsorbé

dans un matériau poreux (en  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) en fonction de la pression de gaz, à partir desquelles sont réalisés des calculs de type NLDFT (en anglais « Non-Local Density Functional Theory »), comme proposé par Dash *et al.* [71], qui peuvent également conduire à des valeurs de surface spécifique accessible.

Pour les carbones CDCs modélisés par Palmer *et al.*, ces grandeurs sont calculées par des techniques d'intégration Monte-Carlo [109]. La taille de pores moyenne est évaluée grâce à un balayage de chaque point de la cellule de simulation. En chaque point est cherché le diamètre de la sphère la plus large possible qui entoure ce point sans occasionner de recouvrement avec les atomes de la structure solide (méthode de Gelb et Gubbins [120]). Une taille de sphère minimale de 0,341 nm correspondant à un modèle de Lennard-Jones pour l'argon a été choisie par Palmer. À partir de la distribution de taille de pores, est évaluée une taille de pores moyenne. Les surfaces spécifiques sont quant à elles estimées géométriquement à partir de la distance minimale entre une sphère sonde d'argon et les atomes de carbone de l'électrode. Deux surfaces représentées en figure 3.3 sont définies de cette façon, toujours d'après la méthode de Gelb et Gubbins [120] : la surface de Connolly est la surface de contact entre les atomes de carbone et la sphère sonde, et la surface accessible est définie par le centre de la sphère sonde.

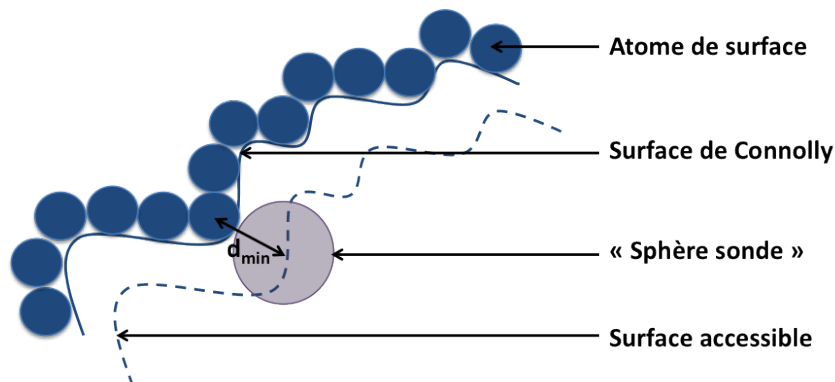


FIGURE 3.3 | Détermination de la surface spécifique des CDCs modélisés. La surface de Connolly est la surface de contact entre les atomes de carbone et la sphère sonde, et la surface accessible est définie par le centre de la sphère sonde.

En définitive, les structures poreuses obtenues par simulation sont des structures réalistes d'électrodes poreuses, tout à fait appropriées pour simuler des situations proches de l'expérience. Ce sont elles que nous utilisons pour la plupart des simulations de cette Thèse. Les paramètres du champ de force (cf. partie 3.2.4) pour le carbone sont donnés dans le tableau 3.1 et issus de [121].

### Les nanotubes de carbone

Un des objectifs de la simulation des supercondensateurs est de comprendre l'interaction entre un ion en particulier et le carbone, afin de conclure sur quel type d'ion (caractérisé par sa taille, sa charge) interagit de la façon la plus favorable avec le carbone lors de l'adsorption. Pour examiner cette question, un temps de cette Thèse a été consacré à l'étude de l'interaction d'ions isolés dans des structures très ordonnées de carbone, à savoir des nanotubes (figure 3.4). Le travail sur cette structure ordonnée de carbone de taille bien définie permet de s'affranchir des nombreux paramètres géométriques non contrôlés pouvant influencer l'interaction ion-carbone dans le cas des structures complexes de CDCs. Les résultats des simulations avec les nanotubes sont décrits en annexe B.

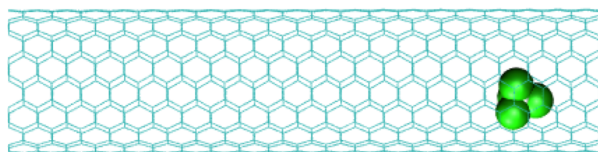


FIGURE 3.4 | Un nanotube de carbone contenant un ion. Le travail sur cette structure ordonnée de carbone de taille bien définie permet de s'affranchir des nombreux paramètres géométriques non contrôlés pouvant influencer l'interaction ion-carbone dans le cas des structures complexes de CDCs.

### Autres modèles de pores

D'autres modèles de représentation du pore ayant pour ambition d'expliquer les phénomènes de double-couche et de capacités élevées des carbones activés (cf. partie 1.2.1 du chapitre 1) ont été proposés : les plus courants sont les pores en fente (en anglais, « slit pores ») isolés, entourés d'un bain d'électrolyte [122–124]. En général, les contours de ces pores en fente sont des plans. Des modèles plus sophistiqués proposent des assemblages de cylindres [13]. Ils ont l'inconvénient d'être à deux dimensions en général et aucun modèle n'est aussi représentatif de la réalité des CDCs que les électrodes de Palmer.

#### 3.1.2 | Modéliser l'électrolyte

Pour modéliser l'électrolyte, nous avons choisi un modèle à gros grains plutôt qu'un modèle tout atome : dans un modèle à gros grains, un groupe d'atomes est représenté par un site unique et des paramètres effectifs sont utilisés pour rendre compte des interactions entre les sites. Utiliser un modèle à gros grains permet de réduire le temps de simulation et est justifié lorsque les échelles de temps observées sont relativement grandes et qu'il n'y a pas de réactivité des molécules.

Nous avons choisi de travailler avec le liquide ionique 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMI][PF<sub>6</sub>]), couramment utilisé dans les expériences sur les supercondensateurs, et pour lequel un modèle à gros grains développé par Roy et Maroncelli [125, 126] était disponible. Le cation est décrit par trois sites et l'anion par un site (cf. figure 3.5). Les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques de ce modèle (les paramètres géométriques de ce modèle sont répertoriés dans le tableau 3.1) ont été validées sur des simulations tout atome [125] et comparées avec des données expérimentales de l'électrolyte *bulk*.

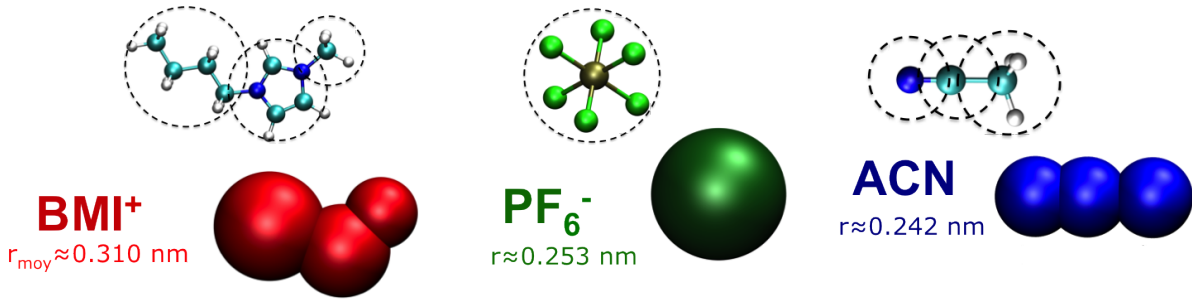


FIGURE 3.5 | Représentation à gros grains de Roy et Maroncelli [125, 126] pour le liquide ionique [BMI][PF<sub>6</sub>] et de Edwards *et al.* pour l'acétonitrile [127].

Pour les simulations avec solvant, nous avons choisi l'acétonitrile (ACN), puisque c'est l'un des solvants les plus utilisés pour solubiliser les liquides ioniques pour les supercondensateurs. Le modèle à gros grains est celui de Edwards *et al.* [127]. Ses paramètres géométriques sont également répertoriés dans le tableau 3.1.

Le rayon moyen donné en figure 3.5 pour l'anion est directement issu des paramètres du modèle à gros grains. Les rayons moyens du cation et de la molécule de solvant sont estimés à partir du calcul rigoureux du volume effectivement occupé par les grains du modèle, en prenant en compte le volume d'intersection des sphères. On a ensuite :

$$r_{moy} = \left( \frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

Le cation peut être également décrit plus précisément par un ellipsoïde asymétrique avec comme dimensions pour les demi-axes (a, b, c) = (4,850, 2,91, 2,12) Å [126]. Dans tous les cas, ces estimations de la taille des ions sont essentiellement utilisées par la suite pour réaliser des comparaisons, les approximations les plus simples sont donc acceptables, d'autant plus que la notion même de taille d'un ion est délicate.

Dans le modèle choisi, la polarisabilité des molécules de l'électrolyte, c'est-à-dire la capacité du nuage électronique à se déformer n'est pas prise en compte. Des travaux de Fedorov *et al.* [128] ont montré que la taille était le paramètre dominant la différence

entre plusieurs molécules d'électrolytes : quand des molécules sont interchangeables mais que leur taille est identique, des comportements similaires sont identifiés. Ceci justifie au moins dans un premier temps l'approximation que nous choisissons ici.

Molécule	Site	x (Å)	y (Å)	z (Å)	M (g.mol <sup>-1</sup> )	$\sigma_i$ (Å)	$\varepsilon_i$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$q_i$ (e)
<b>PF<sub>6</sub><sup>-</sup></b>	A	0	0	0	144,96	5,06	4,71	-0,7800
<b>BMI<sup>+</sup></b>	C1	0	-0,527	1,365	67,07	4,38	2,56	0,4374
	C2	0	1,641	2,987	15,04	3,41	0,36	0,1578
	C3	0	0,187	-2,389	57,12	5,04	1,83	0,1848
<b>ACN</b>	N	0	0	0	14,01	3,30	0,42	-0,398
	C	0	0	2,210	12,01	3,40	0,42	0,129
	Me	0	0	4,970	15,04	3,60	1,59	0,269
<b>C<sub>elec</sub></b>	C <sub>e</sub>	0	0	0	12,01	3,37	0,23	variable

Tableau 3.1 | Paramètres du modèle à gros grains utilisé, issus de [121, 125–127]. Les molécules comportant plusieurs sites sont rigides et les coordonnées fournies définissent leurs géométries. L'ensemble des paramètres d'interactions entre sites constituent le champ de force.

### 3.1.3 | Le supercondensateur modélisé

Le système obtenu en « assemblant » les différents éléments décrits ci-dessus est présenté en figure 3.6. Deux plans répulsifs d'atomes neutres (200 atomes chacun), d'équations  $z = 0$  et  $z = L_z$  non représentés ici, sont positionnés de part et d'autre de la cellule de simulation enfin d'empêcher la sortie des ions. Les deux électrodes sont placées symétriquement l'une par rapport à l'autre. Des simulations ont été également réalisées avec deux électrodes translatées l'une de l'autre ; les résultats avec ces électrodes translatées sont résumés en annexe C. Ils montrent que la disposition « symétrique » ou « translatée » des électrodes n'a pas d'influence majeure sur les résultats. Dans la suite, afin de travailler sans différence géométrique au niveau du matériau carbone entre les électrodes positive et négative, et ainsi de pouvoir comparer le comportement des anions et des cations, nous choisissons toujours de positionner les électrodes symétriquement l'une par rapport à l'autre.

Nous ne modélisons pas le séparateur utilisé expérimentalement, qui permet d'empêcher les courts-circuits tout en laissant passer les espèces de l'électrolyte. En effet, ici, les électrodes sont suffisamment éloignées l'une de l'autre pour qu'elles n'interagissent pas entre elles (en particulier, le rayon de coupure utilisé dans le calcul des forces entre atomes est bien inférieur à la distance entre les électrodes, cf. partie suivante). En outre,

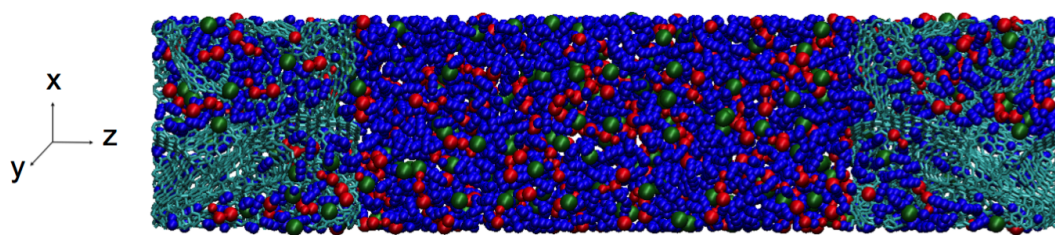


FIGURE 3.6 | Structure à trois dimensions du système final obtenu : les atomes de carbone de l'électrode sont en bleu ciel, les anions et les cations de l'électrolyte sont respectivement en vert et en rouge, et les molécules de solvant en bleu foncé. L'illusion de présence de « vide » entre les sites est due au fait que nous sous-estimons la taille des sphères pour la clarté de la figure.

les dimensions du système dans la direction  $z$  (direction selon laquelle les électrodes sont positionnées) et les quantités de molécules sont ajustées pour obtenir la densité expérimentale du *bulk*.

Une fois qu'un modèle pour le supercondensateur est mis au point, il est nécessaire de définir une méthodologie permettant d'étudier son évolution dans le temps.

## 3.2 | Généralités sur la dynamique moléculaire

Pour simuler l'évolution du système dans le temps, la technique dite de la dynamique moléculaire est utilisée : on connaît les coordonnées initiales des atomes du système, on calcule les forces entre atomes, on résout les lois de la mécanique classique de Newton, on obtient les nouvelles positions, et ainsi de suite, jusqu'au temps désiré, en pratique une dizaine de nanosecondes pour les simulations de ce travail.

### 3.2.1 | Choix de l'ensemble thermodynamique

La dynamique moléculaire explore de façon déterministe l'espace des phases accessible à un système ; l'évolution proposée correspond à la dynamique réelle du système, contrairement aux simulations de type Monte-Carlo par exemple, qui ne sont pas déterministes.

En dynamique moléculaire, on échantillonne naturellement l'ensemble statistique micro-canonique « NVE » : le nombre de particules  $N$ , le volume  $V$ , et l'énergie  $E$  sont constants. Dans cet ensemble, nous intégrons les équations du mouvement avec l'algorithme de Verlet [129], qui présente entre autres les avantages d'être réversible et de ne nécessiter qu'une seule évaluation des forces, étape traditionnellement la plus longue pour un calcul de dynamique moléculaire. Le pas de temps choisi pour l'intégration est de 2 femtosecondes ( $2 \times 10^{-15}$  s), pas de temps classiquement utilisé en dynamique moléculaire. Il importe



notamment que ce pas de temps ne soit pas supérieur aux temps caractéristiques des mouvements moléculaires. Ici, l'évènement le plus court est le temps de réorientation d'un cation, évalué à 10 picosecondes. Le pas de temps doit également être suffisamment petit pour assurer la conservation du Hamiltonien total du système, et donc de son énergie. Prendre un pas de temps inférieur à 2 femtosecondes ne donnerait pas d'information supplémentaire sur la dynamique globale du système et ralentirait le temps de calcul inutilement.

Si l'on souhaite imposer une température fixée au système (comme c'est le cas en général dans les expériences, qui sont réalisées à température ambiante), il est nécessaire d'utiliser un autre algorithme, qui permet de traduire le couplage avec un thermostat. L'ensemble alors échantillonné est l'ensemble canonique « NVT » : nombre de particules  $N$ , volume  $V$  et température  $T$  constants. L'algorithme utilisé est celui de Nosé-Hoover [130, 131]. Le principe est que la température calculée à partir de l'énergie cinétique est contrainte de s'approcher d'une température cible par un terme de friction. L'équation du mouvement des objets est modifiée en couplant les degrés de liberté à un thermostat. Une masse fictive contrôle un temps caractéristique de retour à l'équilibre thermique, appelé aussi constante de couplage du thermostat. Cette constante de couplage ne doit pas être trop petite, de façon à ce que le thermostat perturbe peu la dynamique du système. À l'inverse, si la constante de couplage est trop grande, la température risque d'évoluer de façon indésirable.

En définitive, pour avoir des informations sur la dynamique ou des échelles de temps, qui nous intéressent ici, l'ensemble de choix est l'ensemble microcanonique NVE. Les variations en température observées sont expliquées en annexe D.

### 3.2.2 | Choix de la température

Nous étudions dans ce travail les supercondensateurs aux températures suivantes : 400 K pour les systèmes avec liquide ionique pur et 298 K pour les systèmes avec électrolytes solvatés. Ces températures sont choisies à cause de la très grande viscosité du [BMI][PF<sub>6</sub>] à température ambiante (261,4 mPa/s pour [BMI][PF<sub>6</sub>] [132]) et du fait que l'acétonitrile bout à 355 K. Les propriétés statiques dépendent peu de la température si l'on se trouve éloigné des zones de transitions de phase. Les propriétés dynamiques sont a priori accélérées par une température élevée (loi d'Arrhénius), mais les conclusions qualitatives restent toujours valables. Les résultats que nous obtenons sont donc généralisables à d'autres températures dans la limite où une transition de phase n'est pas atteinte.

### 3.2.3 | Conditions aux limites périodiques

En modélisation, il est impossible de simuler des systèmes de la même taille que les systèmes macroscopiques : dans quelques grammes de CDC, on a un nombre de molécules de l'ordre du nombre d'Avogadro. Une dizaine de milliers de carbones, comme utilisé dans nos simulations, est déjà un nombre qui nécessite l'utilisation de supercalculateurs. Plus le nombre d'atomes est petit, plus la part des atomes situés « en surface » est grande. Or, les effets de surface ne sont pas représentatifs du comportement d'un système de taille macroscopique. Sont donc introduites « des conditions aux limites périodiques » [133], qui permettent d'agrandir le système de manière fictive (figure 3.7) : la « boîte de simulation »  $E$  est répliquée dans un nombre de directions choisi. Tout ion quittant la cellule  $E$  pour  $F$  est aussitôt remplacé par son image venant de la cellule  $D$ . Les interactions entre deux particules sont calculées à partir de la distance la plus petite possible entre elles, c'est-à-dire en considérant la première particule et l'image de la seconde la plus proche de celle-ci. Dans le cas de notre supercondensateur, le système est répliqué dans les directions  $x$  et  $y$ , il n'y a pas de périodicité dans la direction  $z$ . Ce sont des conditions aux limites périodiques à deux dimensions.

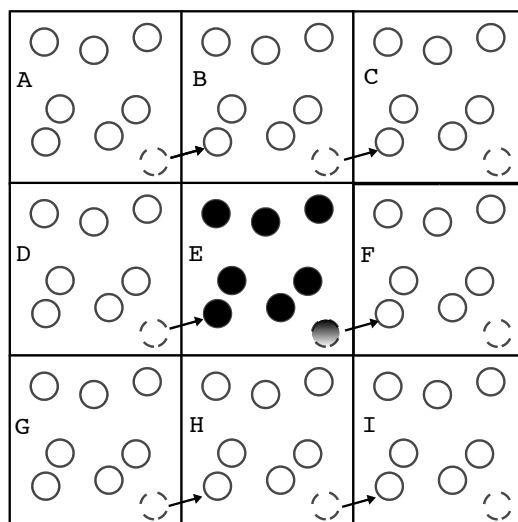


FIGURE 3.7 | Illustration du principe des conditions aux limites périodiques. La « cellule de simulation »  $E$  est alors répliquée dans un nombre de directions choisi. Tout ion quittant la cellule  $E$  pour  $F$  est aussitôt remplacé par son image venant de la cellule  $D$ . D'après [134].

### 3.2.4 | Potentiel d'interaction entre sites

Dans le cadre du champ de force dont les paramètres sont donnés dans la partie 3.1.2, le potentiel d'interaction total  $V(\mathbf{r}_i)$  dépend des positions  $\mathbf{r}_i$  de chaque site  $i$  et se



décompose en somme d'interactions de paires entre un site  $i$  et un site  $j$ . Le potentiel de paires choisi est une somme du potentiel de Lennard-Jones [135, 136] (composé d'une forte répulsion à courte portée, en  $1/r^{12}$ , et de forces attractives ou « de dispersion » à longue portée, en  $1/r^6$ , aussi dites interactions de Van der Waals) et d'interactions coulombiennes, puisque les sites sont chargés :

$$V(\mathbf{r}_i) = \sum_{i \leq j} V_{ij}(r_{ij}) = \sum_{i \leq j} 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (3.2)$$

avec  $r_{ij}$  la distance entre deux sites  $i$  et  $j$ ,  $q_i$  et  $q_j$  les charges ponctuelles,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide. Les paramètres dits de Lennard-Jones pour les interactions croisées sont calculés d'après les règles de mélange de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \text{ et } \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (3.3)$$

Les sites des molécules de l'électrolyte se déplacent donc dans le temps en fonction des paramètres du champ de force donnés en partie 3.1.2. Les atomes de carbone de l'électrode quant à eux sont fixes : il a été montré expérimentalement que le volume des électrodes varie de moins de 5% lors d'une charge ou d'une décharge [137]. Maintenir ces carbones fixes permet également de limiter le temps de simulation.

### Rayon de coupure

Pour les interactions de type Lennard-Jones à courte portée, il est classique de définir une distance au-delà de laquelle deux particules n'interagissent pas, appelée « rayon de coupure » ( $r_{cut}$ ). Cela permet de limiter le temps passé à calculer des interactions entre sites, d'autant plus que ces interactions sont très rapidement négligeables (décroissance en  $r^{-n}$ ,  $n \geq 3$ ). Dans le cas où des conditions aux limites périodiques sont imposées (cf. partie 3.2.4), cette distance doit être choisie inférieure à la moitié de la plus petite dimension du système pour éviter de compter à la fois l'interaction entre le site  $i$  et le site  $j$ , et entre le même site  $i$  et une réplique du site  $j$ . Nous choisissons donc pour  $r_{cut}$  : 2,18 nm.

### Sommation d'Ewald

Pour les interactions électrostatiques qui sont des interactions à longue portée, en  $1/r$ , on ne peut pas négliger leur contribution à grande distance (comme on le fait avec les interactions de Van der Waals), et il n'est donc pas possible de tronquer le calcul de la manière décrite précédemment. Le problème est que le calcul de l'énergie coulombienne diverge. La méthode d'Ewald se base sur les propriétés périodiques du système : la cellule de simulation étant reproduite dans deux directions de l'espace, tout se passe comme si on avait

une distribution de charges ponctuelles périodique. On peut mathématiquement traduire la périodicité du système en se plaçant dans l'espace réciproque (par transformation de Fourier). Pour cela, dans un premier temps, la distribution ponctuelle de charges est approximée par une distribution de charge de type gaussien (cf. figure 3.8), où le paramètre  $\alpha$  est l'inverse de la largeur de la gaussienne utilisée, à mi-hauteur ( $\rho_{reciproque}(r)$ ). L'énergie créée par cette distribution est calculable dans l'espace réciproque, pour un nombre de vecteurs  $\mathbf{k}$  suffisant. Puis, dans un deuxième temps, on retranche cette distribution de gaussiennes à la vraie distribution ponctuelle ( $\rho_{direct}(r)$ ). La charge étant alors écrantée, le potentiel créé par cette soustraction devient calculable dans l'espace réel. Il est nécessaire de retrancher l'interaction qui n'a pas lieu d'être entre la charge ponctuelle et le nuage compensateur (appelée « self energy » [134]). L'énergie coulombienne totale ne dépend que de  $\alpha$  et du nombre de vecteurs  $\mathbf{k}$  pris dans les trois directions de l'espace. Ici, la méthode de la sommation d'Ewald est adaptée aux conditions aux limites périodiques à 2D [138, 139].

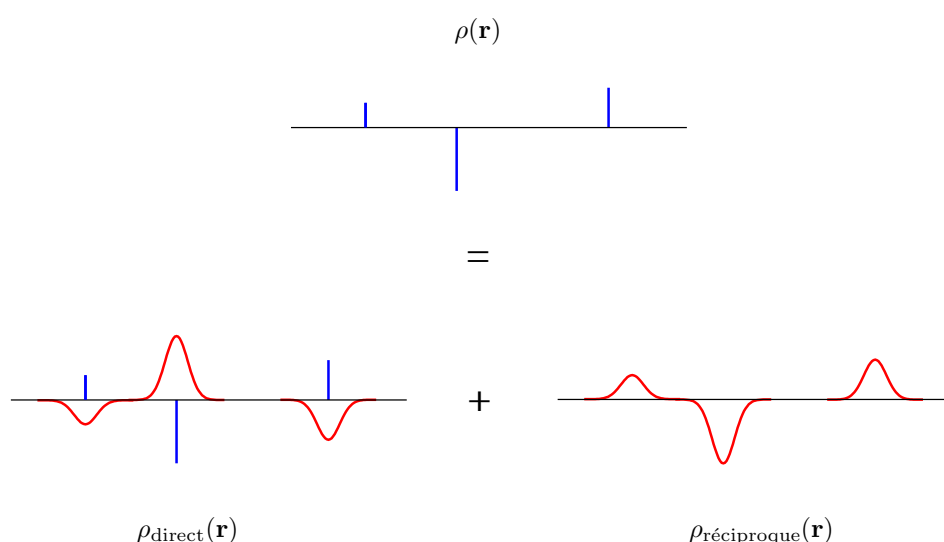


FIGURE 3.8 | Schéma à une dimension expliquant la répartition en deux termes effectuée dans la technique de la sommation d'Ewald. La distribution de charge du système réel, correspondant à trois charges ponctuelles ici, est scindée en deux termes :  $\rho_{direct}(r)$  correspond aux charges ponctuelles écrantées par des gaussiennes, et  $\rho_{reciproque}(r)$  correspond (au signe près) aux gaussiennes d'écrantage.

### Algorithme SHAKE

Les molécules rigides composées de plusieurs sites nécessitent un traitement particulier solutionné par l'utilisation de l'algorithme SHAKE [140]. En effet, il est nécessaire que chaque molécule conserve son intégrité (contraintes de distance entre sites de la même molécule) : un mouvement des sites qui détruirait la molécule n'aurait pas de sens physique. Dans cet algorithme, est calculée dans un premier temps la position qu'auraient les sites à

$t + \delta t$  sans contrainte de distance. En est déduite la force nécessaire pour maintenir la distance entre atomes. Le déplacement des sites pour conserver la contrainte de distance est calculé en ajoutant cette force aux forces subies par les sites.

### 3.3 | Singularité du code de dynamique moléculaire utilisé

Le code de simulation est la liste des instructions que l'ordinateur exécute pour faire évoluer le supercondensateur dans le temps. Le code de dynamique moléculaire *metalwalls* que nous utilisons a été écrit par l'équipe de Paul Madden (Université d'Oxford).

Il y a deux possibilités pour modéliser l'évolution d'un supercondensateur lors des phénomènes de charge/décharge [141, 142] : maintenir les charges constantes ou maintenir le potentiel constant. Ces deux possibilités sont décrites ci-dessous, et nous justifions le choix de l'une d'entre elles pour l'examen des processus dynamiques, objets principaux de cette Thèse.

#### 3.3.1 | Calculer « à charges constantes » ou « à charges fixes »

La première méthode consiste à imposer des charges fixes aux atomes de carbone. Pour des raisons de simplicité, la valeur de ces charges est identique pour tous les atomes de carbone de l'électrode. En effet, il est très difficile de déterminer quel carbone serait plus chargé qu'un autre, et ce tout au long d'une simulation. Ainsi, pour mimer une différence de potentiel entre les électrodes d'environ 2 V, chaque carbone de l'électrode positive se voit attribuer une charge de 0,02 électron (l'explication du choix de cette valeur se trouve dans la partie suivante) et chaque carbone de l'électrode négative une charge de  $-0,02$  électron, pour respecter l'électronneutralité globale du système. Il n'y a pas de potentiel vraiment défini, chaque atome ressent un potentiel différent. Nous montrons en partie 3.3.3 et en annexe D que les simulations avec charges constantes sur les électrodes sont valables essentiellement pour obtenir des conclusions sur les aspects statiques, à l'équilibre des systèmes étudiés [141, 143].

Cette façon d'imposer des charges constantes aux atomes de carbone ne correspond pas à une expérience physique. Expérimentalement, comme vu au chapitre précédent, soit on impose un courant constant, soit un potentiel constant.

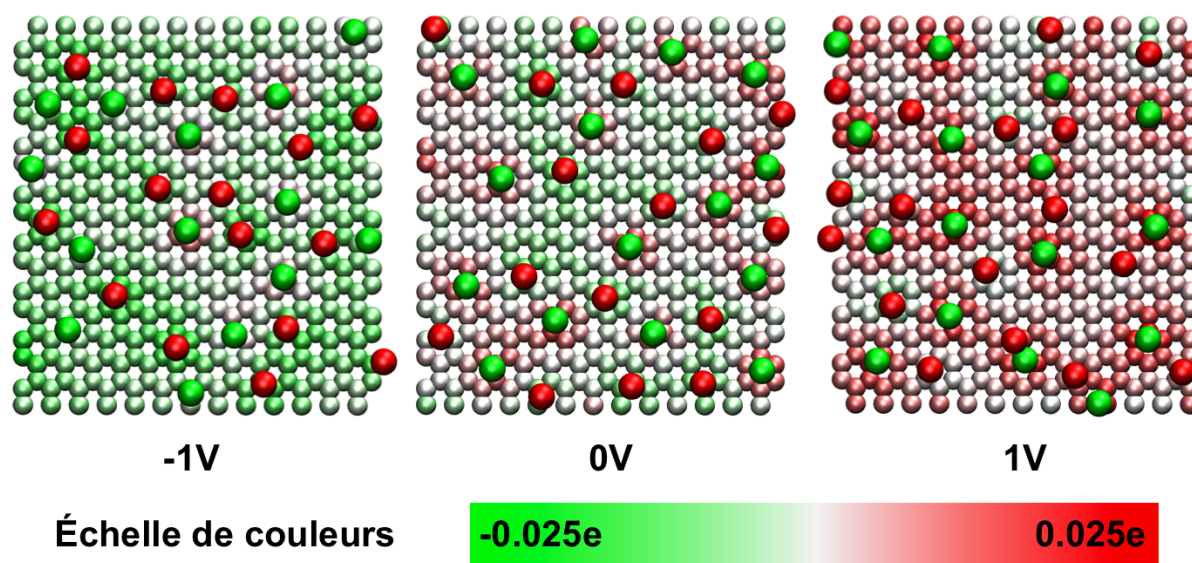


FIGURE 3.9 | Illustration du modèle des électrodes polarisables. Configurations extraites de simulations réalisées par C. Merlet [8] du liquide ionique [BMI][PF<sub>6</sub>] en contact avec des électrodes de graphite. Les atomes de l'électrode assemblés en nid d'abeille sont colorés d'après la charge qu'ils portent. Les sphères rouges et vertes au diamètre plus large représentent les centres de masse des cations (rouges) et des anions (verts) adsorbés à la surface de l'électrode. La charge portée par chaque atome de carbone dépend à la fois du potentiel appliqué et des ions alentour.

### 3.3.2 | Calculer « à potentiel constant » ou « à charges fluctuantes »

L'autre possibilité pour simuler l'évolution des supercondensateurs est d'imposer une différence de potentiel entre les deux électrodes et de la maintenir constante. Dans ce cas, les charges sur chaque carbone varient à chaque pas de temps de la simulation en fonction de la valeur de potentiel imposé et des ions se trouvant alentour. D'après la méthodologie précédemment mise en place au laboratoire, quand une ddp  $\Delta\Psi$  est imposée entre les électrodes positive et négative, l'électrode positive est à un potentiel de  $+\Delta\Psi/2$  et l'électrode négative est à  $-\Delta\Psi/2$  [8].

La figure 3.9 illustre les différentes charges que l'on peut trouver sur une électrode plane (plus facile à visualiser que les CDCs) alors que tous les atomes ressentent le même potentiel imposé, ici  $-1\text{ V}$ ,  $0\text{ V}$  ou  $1\text{ V}$ . Ce modèle est dit des « électrodes polarisables ». En calculant la charge moyennée sur tous les atomes de carbone de l'électrode, il est possible d'évaluer une correspondance entre une valeur de potentiel imposée et une valeur de charge moyenne pour l'électrode qui, rapportée à chaque carbone, explique la valeur de 0,02 électron évoquée dans la partie précédente.

À chaque pas de temps de la dynamique moléculaire, entre l'étape du calcul des positions et celle du calcul des forces, sont calculées les charges : le potentiel ressenti

doit être le même pour tous les atomes d'une électrode. Celui-ci dépend des positions et des valeurs des charges alentour (pour rappel, les interactions électrostatiques sont à longue portée, cf. partie 3.2.2). Siepmann et Sprik [144] ont proposé un algorithme auto-cohérent qui permet à chaque pas de temps de trouver la distribution de charges  $\{q_j(t)\}$  adaptée qui permet de maintenir le potentiel externe  $\Psi^0$  constant, condition sine qua non en termes d'électrostatique pour un matériau conducteur. Cette condition est respectée en minimisant l'énergie potentielle totale du système :

$$U = \sum_i q_i(t) \left[ \frac{\Psi_i(\{q_j(t)\})}{2} + \frac{q_i(t)\kappa}{\sqrt{2\pi}} - \Psi^0 \right] \quad (3.4)$$

où  $\Psi_i(\{q_j(t)\})$  est le potentiel ressenti par l'atome  $i$  dû aux autres charges  $q_j(t)$  alentour,  $\Psi^0$  le potentiel externe,  $\kappa$  est l'inverse de la largeur de la gaussienne décrivant la charge  $q_i(t)$ .

Ici, nous appliquons au carbone le modèle pour les métaux sous un champ externe [138, 145]. Les charges y sont représentées par des fonctions gaussiennes de largeur  $\kappa^{-1}$  centrées sur les atomes. Une description plus précise des charges nécessiterait un traitement quantique, échelle de précision avec laquelle il n'est pas nécessaire de travailler dans notre cas. Il est à noter que l'hypothèse du carbone métallique (c'est-à-dire conducteur parfait) est souvent faite en électrochimie, mais, en toute rigueur, le carbone n'est pas un métal ; c'est un métalloïde, c'est-à-dire un élément non métallique pouvant posséder des propriétés de conduction électronique. Cette hypothèse est rediscutée dans le chapitre suivant, en partie 4.2.4.

Ce calcul des charges à chaque pas de temps est « l'étape cinétiquement déterminante » de notre code de dynamique moléculaire. Peu de codes de simulation sont capables de prendre en compte la polarisabilité des électrodes à l'heure actuelle : parmi eux, il y a le code open source ESPResSo (Extensible Simulation Package for Research on Soft matter) [146, 147], mais des résultats sur les CDCs ne sont pas disponibles [148, 149], puisque ce n'est pas la même façon de traiter la polarisation ; elle nécessite une géométrie particulière. D'autres groupes comme Vatamanu *et al.* utilisent également ce modèle avec un code « maison » [150, 151], mais le calcul de la distribution de charges est fait toutes les 250 picosecondes seulement. Les phénomènes ayant lieu en deçà de cette échelle ne sont donc pas forcément pris en compte de manière correcte. Nous montrerons ainsi dans les derniers chapitres qu'il est pourtant nécessaire d'observer les processus dynamiques en-dessous de cette échelle. De plus, des résultats ont seulement été présentés pour des électrodes aux structures régulières [152].

Des méthodes alternatives au calcul autocohérent permettent de maintenir des potentiels constants en faisant varier les charges. On peut citer par exemple les oscillateurs de

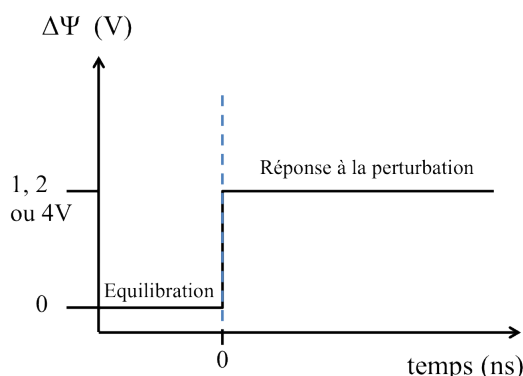
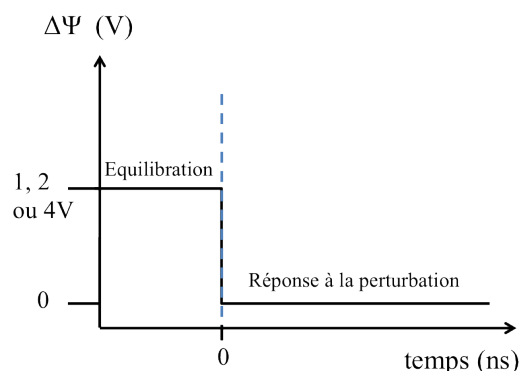
**Processus de charge :****Processus de décharge :**

FIGURE 3.10 | Les processus de charge et de décharge. Le processus d'équilibration est réalisé par la méthode des charges fixes, et la réponse à la perturbation est observée alors que le potentiel est maintenu constant. Suite à la perturbation en potentiel, le système se trouve dans un régime transitoire et la simulation est considérée terminée quand le système atteint un nouvel état stationnaire.

Drude, où un site polarisable est représenté par deux charges ponctuelles reliées par un ressort [153], ou la méthode proposée par Petersen *et al.* [154], qui combine une charge sur l'électrode fluctuant uniformément selon des « charges image » explicites pour la polarisation de l'électrode par l'électrolyte, avec une charge constante et uniforme, pour représenter le potentiel imposé. Encore une fois, ces méthodes ne sont pas applicables aux structures complexes d'électrodes telles que les CDCs.

Les processus dynamiques de charge et de décharge sont simulés selon le schéma de la figure 3.10. Pour la charge, à un système équilibré à une différence de potentiel nulle, on applique soudainement à  $t = 0$  une différence de potentiel non nulle. Dans la suite du manuscrit, on écrira indifféremment que l'on réalise « des charges de 0 V à 1, 2 ou 4 V » ou « des charges à la ddp de 1, 2, ou 4 V ». Pour la décharge, une ddp de 0 V est appliquée aux électrodes à  $t = 0$ . La ddp appliquée à  $t = 0$  est maintenue dans le temps jusqu'à ce que l'on considère la charge/décharge complète et donc la simulation terminée.

Dans les expériences réalisées en laboratoire sur les supercondensateurs, il n'est pas possible d'imposer soudainement une différence de potentiel de l'ordre du volt entre les électrodes. Cela provoquerait une augmentation brutale du courant ainsi qu'un échauffement si important qu'il impliquerait la destruction du système. Il n'est pas exclu cependant que les charges et décharges réalisées sur des supercondensateurs industriels robustes soient réalisées en imposant une grande marche de potentiel.

Afin de valider cette méthodologie de l'application d'une grande marche de potentiel



de 0 à 1 V pour simuler l'étape de charge, nous avons successivement réalisé deux marches plus petites : de 0 à 0,5 V, puis de 0,5 V à 1 V. Les résultats sont identiques pour les deux méthodologies (cf. annexe E). Il est donc raisonnable de simuler l'étape de charge avec une unique marche de potentiel, prenant en compte les contraintes de temps de calcul qui nous sont imposées.

Nous avons commencé à explorer une autre façon de simuler la charge et la décharge des supercondensateurs en appliquant de toutes petites marches de potentiel à chaque pas de temps de la simulation, imitant ainsi la voltammétrie cyclique pratiquée en laboratoire et décrite au chapitre 2. Des simulations supplémentaires seraient nécessaires pour tirer des conclusions sur la pertinence de cette méthodologie. Les premiers résultats sont présentés en annexe F.

### 3.3.3 | Exemple de comparaison entre les deux méthodes

Afin de comparer les deux méthodes précédemment décrites, nous présentons ici les résultats de deux simulations réalisées à partir de la même configuration initiale : une simulation avec des charges fixes de 0,01 (respectivement  $-0,01$ ) électron sur chaque carbone de l'électrode positive (respectivement négative), et une simulation réalisée à la ddp constante de 1 V. Comme expliqué plus haut, la valeur 0,01 électron correspond à la charge moyenne obtenue avec des simulations à ddp constante de 1 V. La figure 3.11 montre les résultats obtenus : on choisit d'observer le remplissage d'un pore initialement vide (cercle rouge sur la figure), les considérations sur les temps de charges étant détaillées dans les chapitres suivants. Après 5 picosecondes, le pore est rempli avec la méthode des charges fixes, alors qu'il est toujours vide avec la méthode du potentiel constant. On montre ainsi que la dynamique de la charge constante est très accélérée par rapport à celle du potentiel constant : dans cet exemple, il faut attendre environ 100 fois plus de temps pour observer le remplissage du pore avec la méthode du potentiel constant.

La méthode des charges constantes force le liquide à adopter instantanément une structure pour compenser les charges, ce qui implique des conséquences sur la thermodynamique du système (cf. annexe D). La méthode du potentiel constant et des charges fluctuantes permet au contraire un chargement progressif du système, plus conforme à la réalité : un champ macroscopique à l'échelle du système global est appliqué, permettant à l'électrolyte de s'adapter progressivement.

Nous concluons donc que la méthode des charges constantes est adaptée pour analyser des données structurales à des potentiels donnés, analyses décrivant la « statique » du système. On considère que les états obtenus « rapidement » par les charges constantes sont les états d'équilibre que l'on obtiendrait si on laissait un temps infini au système pour

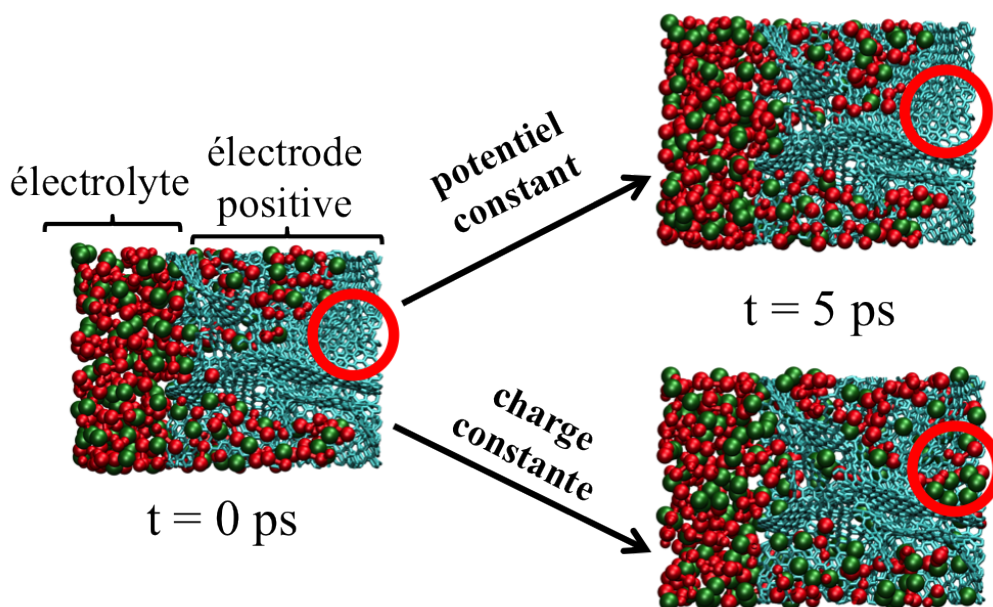


FIGURE 3.11 | Illustration de la différence entre des simulations à charges constantes ou à potentiel constant pour le remplissage d'un pore initialement vide. Le système étudié ici est le liquide ionique [BMI][PF<sub>6</sub>] en contact avec des électrodes poreuses complexes. Les configurations présentées sont la configuration initiale et celles obtenues cinq picosecondes après la perturbation.

s'adapter à une certaine ddp maintenu constante. La méthode du potentiel constant est quant à elle indispensable pour l'étude des processus dynamiques de charge/décharge qui sont le principal objet de recherche de cette Thèse. Cette observation méthodologique est très importante, étant donné le grand nombre de travaux publiés dans la littérature sur des électrolytes en contact avec des surfaces chargées pour des applications de stockage de l'énergie. Les résultats de cette partie ont été publiés dans [141].

Il est intéressant de noter que la question de la méthodologie des charges fixes ou fluctuantes est aussi cruciale dans d'autres domaines de la modélisation même éloignés du nôtre : Benedikt *et al.* [155] ont ainsi comparé les deux méthodes pour décrire d'un point de vue quantique les réactions de réduction de l'oxygène sur des nanoparticules de platine. La méthode du potentiel constant est mieux adaptée que celle des charges constantes mais pour des raisons différentes des nôtres : les énergies d'adsorption et les effets du solvant, entre autres, y sont mieux décrits.



## 3.4 | Détail des systèmes simulés

Les caractéristiques précises des quatre supercondensateurs constitués de CDCs, principalement étudiés dans ce travail, sont décrits dans le tableau 3.2.  $L_x$  et  $L_y$  correspondent à la taille de l'électrode de CDC. La dimension  $L_z$ , distance entre les deux électrodes, et  $N_{ions}$ , le nombre de paires d'ions, ont été choisis de façon à reproduire les densités expérimentales de l'électrolyte *bulk*.

Systèmes	$L_x$ (nm)	$L_y$ (nm)	$L_z$ (nm)	$N_C$	$N_{ions}$	$N_{ACN}$
CDC 1200/[BMI][PF <sub>6</sub> ]	4,37	4,37	18,64	3649	600	-
CDC 950/[BMI][PF <sub>6</sub> ]	4,36	4,36	18,64	3276	600	-
CDC 800/[BMI][PF <sub>6</sub> ]	4,33	4,33	18,55	3821	600	-
CDC 1200/ ACN - [BMI][PF <sub>6</sub> ]	4,37	4,37	19,44	3649	230	2146

Tableau 3.2 | Dimension des quatre supercondensateurs et nombre de molécules.  $N_{ions}$  correspond au nombre de paires d'ions.

Les processus simulés sur les quatre supercondensateurs sont détaillés dans les tableaux 3.3, 3.4 et 3.5, chaque tableau correspondant à une différence de potentiel. Pour le processus de charge, trois ddp ont été étudiées : 1 V, 2 V et 4 V. Selon le supercondensateur, les ddp maximales ont été choisies en fonction des résultats expérimentaux de Lewandowski *et al.* [76, 156] ; elles sont naturellement comprises dans la fenêtre électrochimique de l'électrolyte. Des processus de décharge ont également été simulés. Les choix des simulations à faire ont été réalisés au fur et à mesure, et ont été motivés entre autres par les temps de calcul : les simulations aux ddp élevées sont plus rapides, le système atteignant un nouvel état stationnaire plus rapidement qu'aux petites ddp. De même, le CDC-800 étant plus long à charger, il a été légèrement moins investigué.

Pour les raisons détaillées précédemment dans ce chapitre, les charges et les décharges sont réalisées par la méthode du potentiel constant. Les états initiaux des quatre supercondensateurs étudiés ont été obtenus de la façon suivante : une première simulation à charge fixe nulle d'une durée de 1 nanoseconde est suivie d'une courte simulation de 10 picosecondes à la ddp de 0 V, autorisant les charges des atomes de carbone à prendre des valeurs non nulles et différentes les uns des autres.

Systèmes et ddp	1 V
CDC 1200/[BMI][PF <sub>6</sub> ]	charge, décharge, charge
CDC 950/[BMI][PF <sub>6</sub> ]	charge
CDC 800/[BMI][PF <sub>6</sub> ]	charge
CDC 1200/ ACN - [BMI][PF <sub>6</sub> ]	charge, décharge, charge

Tableau 3.3 | Processus simulés à la ddp de 1 V.

Systèmes et ddp	2 V
CDC 1200/[BMI][PF <sub>6</sub> ]	charge, décharge
CDC 950/[BMI][PF <sub>6</sub> ]	charge, décharge
CDC 800/[BMI][PF <sub>6</sub> ]	charge

Tableau 3.4 | Processus simulés à la ddp de 2 V.

Systèmes et ddp	4 V
CDC 1200/[BMI][PF <sub>6</sub> ]	charge, décharge, charge
CDC 950/[BMI][PF <sub>6</sub> ]	charge, décharge
CDC 800/[BMI][PF <sub>6</sub> ]	charge, décharge

Tableau 3.5 | Processus simulés à la ddp de 4 V.

En résumé, quatre supercondensateurs différents, aux électrodes à la structure poreuse complexe, conformes à la réalité expérimentale, sont étudiés dans cette Thèse. Le choix de la dynamique moléculaire permet d'obtenir des trajectoires pour les espèces mobiles, dont l'exploitation est le socle de notre travail. L'utilisation du code de dynamique moléculaire particulier permettant de prendre en compte de façon rigoureuse la polarisation des électrodes est la garantie de l'obtention de résultats réalistes, au sens que c'est dans ces conditions que se déroulent les phénomènes dans la réalité expérimentale.



## Chapitre 4

# Etudes à l'équilibre

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Quelques résultats de la Thèse précédente . . . . .</b>	<b>64</b>
4.1.1	Découverte expérimentale . . . . .	64
4.1.2	Capacités obtenues par la modélisation . . . . .	64
4.1.3	Raisons de l'importante capacité des carbones poreux . . . . .	66
<b>4.2</b>	<b>Capacité individuelle d'une électrode poreuse . . . . .</b>	<b>68</b>
4.2.1	L'impossibilité d'utiliser l'équation de Poisson . . . . .	68
4.2.2	Mise au point d'un système « hybride » . . . . .	70
4.2.3	Calcul des capacités . . . . .	72
4.2.4	Comparaison avec les expériences . . . . .	74
<b>4.3</b>	<b>Caractérisation des différents CDCs étudiés . . . . .</b>	<b>78</b>
4.3.1	Degrés de confinement . . . . .	78
4.3.2	Cartographie des électrodes . . . . .	80

---

Dans ce chapitre sont présentées des études « à l'équilibre », cas particulier du régime stationnaire dans lequel le courant global est nul. Les états étudiés sont soit déchargés (ddp entre électrodes nulle), soit chargés (ddp non nulle). Des résultats sur des propriétés statiques sont donc obtenus. Dans un premier temps, nous présentons quelques résultats de la Thèse précédemment réalisée au laboratoire par Céline Merlet et dont nous avons besoin pour asseoir la suite de ce travail. Puis, nous expliquons l'enjeu du calcul de la capacité individuelle d'une électrode, et nous proposons une méthodologie. Enfin, nous proposons une caractérisation des différentes structures poreuses de CDCs avec lesquelles nous travaillons dans cette Thèse.

## 4.1 | Quelques résultats de la Thèse précédente

Comme décrit dans l'introduction, les résultats expérimentaux sur la capacité importante et inattendue trouvée dans les structures de carbone aux pores de taille nanométrique [4] ont dynamisé la recherche sur le sujet, amenant ainsi la théorie et la modélisation à s'y intéresser. Cette question a été l'objet de la Thèse précédemment menée au laboratoire par C. Merlet [8]. Cette partie résume brièvement les résultats obtenus sur la question.

### 4.1.1 | Découverte expérimentale

Une courbe expérimentale mettant en évidence un maximum de capacité est montrée en figure 4.1. Les expériences ont été réalisées avec l'électrolyte ethyl-methylimidazolium trifluoro-methane-sulphonylimide ([EMI][TFSI]). Le maximum de capacité est obtenu quand la taille de pore est proche de la taille des ions. Il y a donc, pour chaque ion, une taille de pore optimale qui donne un maximum de capacité.

### 4.1.2 | Capacités obtenues par la modélisation

L'étude comparée de deux systèmes, l'un aux électrodes planes de graphite (cf. figure 4.2), l'autre aux électrodes de CDCs nanoporeuses, est nécessaire pour pouvoir expliquer la capacité plus élevée retrouvée dans les structures poreuses. Dans un premier temps, il a été constaté que le système poreux présente bien des capacités supérieures. Ainsi, en figure 4.3, sont présentées les capacités intégrales calculées à la ddp de 1 V. Comme écrit en partie 1.3.2 du chapitre 1, la capacité intégrale présente l'avantage d'être calculable facilement pour les deux types de supercondensateurs de la figure 4.3 : la moyenne de la charge totale sur une électrode est divisée par le potentiel appliqué. Pour obtenir ces capacités, des simulations d'équilibre utilisant la méthodologie du potentiel constant (cf. partie 3.3 du chapitre 3) ont été réalisées. Les valeurs absolues des capacités

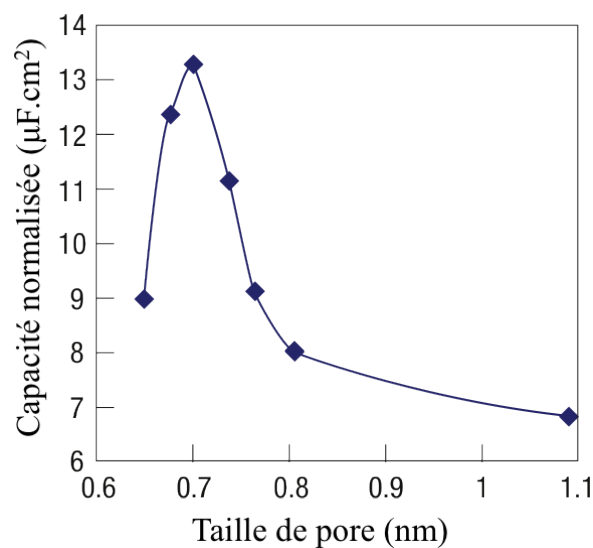


FIGURE 4.1 | Capacité normalisée en fonction de la taille de pore de différents échantillons de CDCs. Le maximum de capacité est obtenu quand la taille de pore est proche de la taille des ions. Adapté de [20].

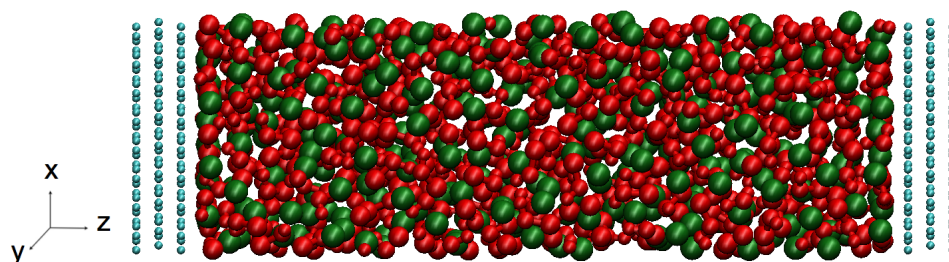


FIGURE 4.2 | Les supercondensateurs aux électrodes planes de graphite ont été étudiés de manière exhaustive dans la Thèse de C. Merlet [8]. Les atomes de carbone des électrodes sont en bleu clair, l'électrolyte est le  $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$ , dont les anions sont en vert et les cations en rouge.

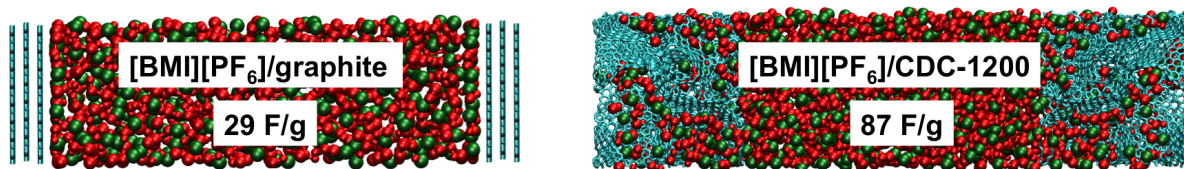


FIGURE 4.3 | Capacités intégrales obtenues pour deux systèmes simulés à la ddp de 1 V. Les valeurs calculées sont cohérentes avec les résultats expérimentaux. D'après [8].

de la figure 4.3 sont à pondérer par le fait que les capacités sont susceptibles de changer avec la valeur de la ddp appliquée et qu'obtenir une charge moyenne avec des statistiques suffisantes est très coûteux en temps de calcul, en particulier pour les carbones poreux.

### 4.1.3 | Raisons de l'importante capacité des carbones poreux

L'étude de la structure de l'électrolyte aux interfaces électrode/électrolyte a permis d'interpréter les valeurs de capacité. Pour les supercondensateurs aux électrodes planes, il est aisé de calculer des profils de densité des ions (cf. figure 4.4). Dans le cas d'une ddp  $\Delta\Psi$  nulle, une succession de « pics de densités » ioniques est observée aux interfaces (au niveau de chaque maximum local) ; ils correspondent à une organisation dite en couches. La couche d'électrolyte adsorbée à la surface dans le cas du graphite contient une quantité équimolaire de cations ou d'anions. Dans le cas d'une différence de potentiel non nulle, la charge moyenne non nulle des électrodes induit un déplacement relatif des couches d'anions et de cations. Les contre-ions de l'électrolyte sont fortement attirés, et les co-ions sont expulsés. Cependant, à cause des fortes interactions coulombiennes dans les liquides ioniques, la couche adsorbée contient à la fois des anions et des cations, même pour des potentiels très élevés. Alors qu'à ddp nulle, les densités anioniques et cationiques étaient quasiment confondues, à ddp non nulle, il y a alternance de courbes de densités d'anions et de cations. La formation d'une structure en couches alternées aux interfaces est due à un phénomène dit de surécranage [157] : au voisinage d'une surface chargée, les ions s'organisent en succession de couches chargées telle que la charge de la première couche compense exagérément la charge de l'électrode. Cette charge « résiduelle » est surcompensée à son tour dans chaque couche suivante. La charge résiduelle diminue progressivement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'électrode pour finalement atteindre une valeur nulle au niveau du *bulk*.

Les densités ioniques pour les supercondensateurs aux électrodes planes et ceux aux électrodes poreuses pour une ddp non nulle sont comparées en figure 4.5. Pour les électrodes nanoporeuses, les densités ioniques calculées sont des densités ioniques locales définies par rapport à une surface locale dont l'obtention est décrite en partie 3.1.1 du chapitre 3. La hauteur des pics de densité ne doit pas être prise en considération pour la comparaison car elle dépend fortement de la valeur considérée pour la surface accessible, qui est calculée approximativement dans le cas du carbone poreux car les zones réellement accessibles aux ions et les zones closes ne sont pas différenciées. Dans les carbones poreux, la distance ion-carbone est plus faible d'environ 0,05 nm par rapport au cas du graphite. Le confinement implique donc un rétrécissement de la distance ion-carbone. De plus, la forme des pics diffère d'une géométrie à l'autre avec des pics plus larges dans le cas des carbones poreux. Cependant, le principal effet du confinement n'est pas dans la forme

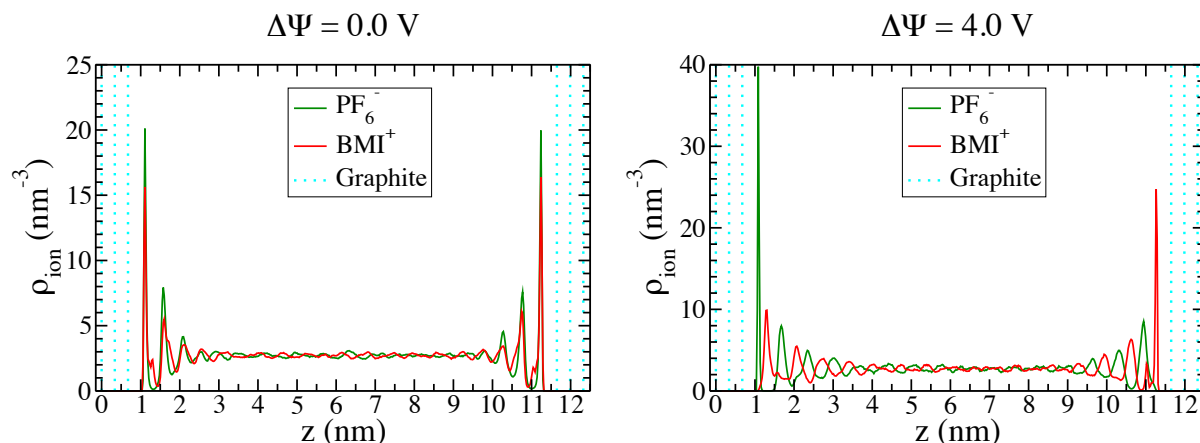


FIGURE 4.4 | Densités ioniques pour les centres de masse des anions  $\text{PF}_6^-$  et des cations  $\text{BMI}^+$ . La position des feuillets de graphite est indiquée par des lignes en pointillés cyan. Les profils de densités ioniques présentent des pics correspondant à une structuration en couches. Pour une ddp non nulle ( $\Delta\Psi = 4\text{ V}$ ), la charge moyenne non nulle des électrodes induit un déplacement des couches d'anions et de cations par rapport à la situation où  $\Delta\Psi = 0$ . D'après [8].

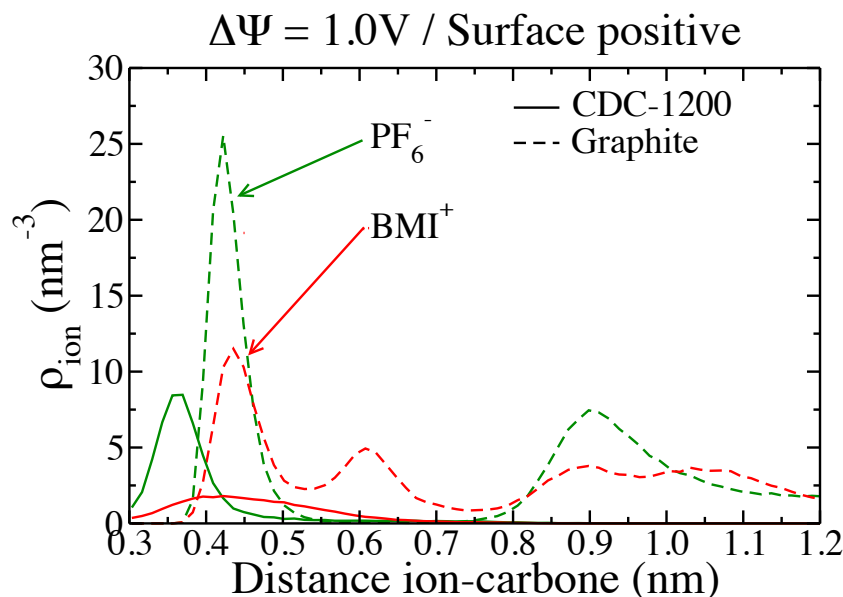


FIGURE 4.5 | Densités ioniques au voisinage de l'électrode positive pour les centres de masse des anions  $\text{PF}_6^-$  et des cations  $\text{BMI}^+$  dans le cas d'une ddp de 1 V entre les deux électrodes du supercondensateur. La situation avec les électrodes planes (en pointillés) est comparée à la situation avec les électrodes poreuses (en traits pleins). D'après [8].



des pics mais dans la suppression de la structure en couches. En effet, à proximité de l'électrode plane de graphite, la structure en couches est bien présente. Au contraire, pour les carbones poreux, un seul pic de densité est identifiable. La taille restreinte des pores, qui crée le confinement, empêche la formation de couches successives. Cette caractéristique de l'organisation due au confinement est directement associée à la capacité importante des carbones nanoporeux. Dans ces derniers, le surécrantage, qui limitait la capacité de la géométrie plane, n'est pas présent et la charge de l'électrode est exactement compensée par une unique couche d'ions, ce qui rend le stockage de charge beaucoup plus efficace.

## 4.2 | Capacité individuelle d'une électrode poreuse

Cette seconde partie décrit la mise au point d'une méthode originale permettant de calculer numériquement la capacité de chacune des deux électrodes positive ( $C^+$ ) ou négative ( $C^-$ ) du supercondensateur. Les résultats sont comparés à des mesures électrochimiques expérimentales réalisées sur les mêmes systèmes à haute température (100 °C) (expériences réalisées au laboratoire CIRIMAT par Barbara Daffos). C'est la première fois que des comparaisons entre expérience et simulation peuvent être faites dans le cas des carbones nanoporeux. Ce qui limitait la comparaison jusqu'alors était la nécessité de travailler à haute température en modélisation. En effet, les liquides ioniques sont très visqueux et il est trop coûteux en temps de calcul de les simuler à température ambiante, même en utilisant les supercalculateurs les plus récents. Nous avons donc besoin de travailler à des températures supérieures à 100 °C, afin d'accroître la mobilité des ions et la conductivité, pour faire diminuer le temps d'équilibration [158]. Pour ce qui est des expériences, pour des raisons pratiques évidentes, elles sont le plus souvent réalisées à température ambiante. Les résultats de cette partie ont été publiés en [159].

### 4.2.1 | L'impossibilité d'utiliser l'équation de Poisson

Au-delà des aspects purement pratiques, une autre difficulté gêne la comparaison quantitative entre modélisation et expériences : quand des électrodes de carbone poreux sont simulées, il n'est pas aisé d'identifier la contribution de chaque électrode à la capacité totale. Pour les supercondensateurs composés de deux électrodes planes de graphène ou de graphite, largement étudiées précédemment au laboratoire et dans la littérature [157, 160], il est possible de calculer le potentiel électrostatique le long de la direction  $z$ , perpendiculaire à la surface des électrodes, en prenant en compte la distribution de charges, par intégration

de l'équation de Poisson [108] :

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho_q}{\varepsilon_0} \quad (4.1)$$

$$\Psi(z) = \Psi_q(z_0) - \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{z_0}^z dz' \int_{-\infty}^{z'} dz'' \rho_q(z'') \quad (4.2)$$

où  $z_0$  est un point de référence dans l'électrode de graphite de gauche,  $\Psi_q(z_0) = \Psi^+$  et  $\rho_q(z)$  la densité de charge le long de la cellule, prenant en compte les contributions des atomes de carbone de l'électrode et les charges des molécules de liquide ionique. Un profil classique du potentiel de Poisson est présenté en figure 4.6. Quand le potentiel atteint une valeur plateau à distance des surfaces, cette dernière correspond au potentiel de l'électrolyte *bulk* :  $\Psi_{bulk}$ . D'un point de vue expérimental, ce potentiel peut être vu comme celui d'une électrode de référence. Dans la suite, nous écrirons donc  $\Psi_{bulk} = \Psi_{ref}$ . Il est alors possible de connaître les valeurs du potentiel de chacune des électrodes.

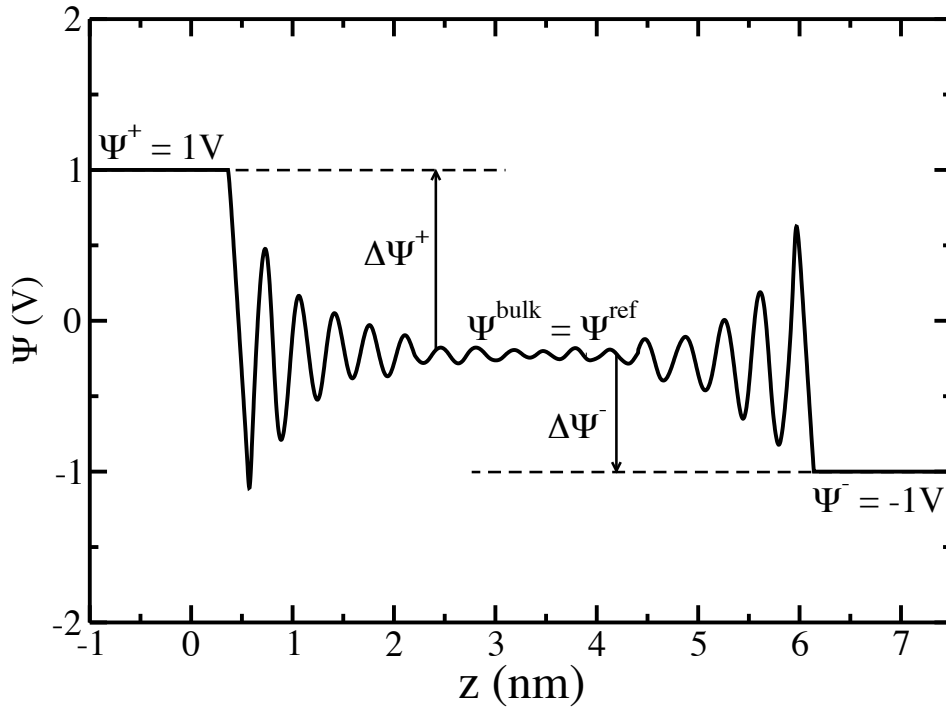


FIGURE 4.6 | Forme classique du potentiel électrostatique le long de l'axe  $z$ , calculé entre deux surfaces planes (par exemple des électrodes de graphite) séparées par un électrolyte. L'électrode de gauche est à 1 V, celle de droite à  $-1$  V, la différence de potentiel entre électrodes est donc de 2 V. Quand le potentiel atteint une valeur plateau à distance des surfaces, cette dernière correspond au potentiel de l'électrolyte *bulk*,  $\Psi_{bulk}$ , qui peut être vu comme le potentiel d'une électrode de référence. Les chutes de potentiel  $\Delta\Psi^+$  et  $\Delta\Psi^-$  sont également représentées. D'après [159].

Dans un supercondensateur composé de deux électrodes poreuses de CDC, le potentiel électrostatique le long de la cellule ne peut pas être calculé à partir de l'équation 4.2 à cause de l'absence de symétrie (pas d'invariance du système par translation selon les axes  $x$  et  $y$ ) et à cause de l'hétérogénéité du système (il y a des ions dans l'électrode poreuse). Il n'y a plus de possibilité d'avoir une référence *bulk* et seule la capacité totale du supercondensateur aux deux électrodes peut-être obtenue.

### 4.2.2 | Mise au point d'un système « hybride »

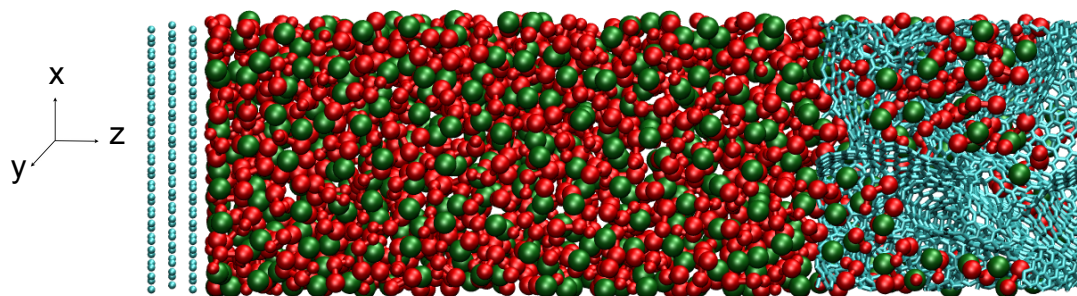


FIGURE 4.7 | Cellule de simulation pour le système hybride. L'électrode de gauche est une électrode plane de graphite telle que dans la figure 4.2, composée de trois feuillets de graphène de 700 atomes de carbone chacun. La taille de la cellule dans la direction  $z$  est ajustée de telle sorte que les densités dans le *bulk* soient identiques aux densités expérimentales. D'après [159].

Nous avons donc construit un système « hybride » (cf. figure 4.7) composé d'une électrode de graphite à gauche, permettant le calcul du potentiel du *bulk*, et une électrode poreuse de CDC à droite, que l'on souhaite caractériser. Ainsi, il est possible d'accéder à la capacité d'une électrode individuelle à partir de simulations de dynamique moléculaire. Connaître une capacité individuelle peut orienter vers une meilleure connaissance des interactions spécifiques entre un contre-ion donné et une électrode, et ainsi indiquer la composition d'un électrolyte idéal dont le couple anion/cation serait la combinaison la plus performante de tous les anions et cations testés « individuellement ».

La taille de la cellule du système hybride dans la direction  $z$  est ajustée de telle sorte que les densités dans le *bulk* soient identiques à la densité du *bulk* expérimentale ( $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$  à 400 K pour le [BMI][PF<sub>6</sub>] [126]). Finalement, nous obtenons  $L_z = 15,4 \text{ nm}$ . Pour réaliser des simulations à l'équilibre, la procédure suivante est mise en place :

- le système est équilibré pendant 200 ps à la température de 400 K avec des charges constantes nulles sur les atomes de carbone,
- une différence de potentiel constante de 0 V est appliquée entre les deux électrodes pendant 100 ps. À ce stade, l'équilibre est bien atteint puisque les nombres d'ions

dans l'électrode poreuse ne varient plus, à plus ou moins deux ions, ce qui est cohérent pour la taille du système.

- pour charger ce supercondensateur hybride, on attribue une charge fixe de 0.01 e à chaque atome de carbone de l'électrode poreuse, pendant 100 ps, en ré-imposant les vitesses tous les 50 pas. Le choix de cette valeur de charge est guidé par les résultats de charges moyennes mesurées lors de simulations préliminaires effectuées à différents potentiels. Sur l'électrode de graphite, la charge est mise seulement sur les atomes du feuillet le plus proche du *bulk* puisque des études précédemment réalisées à potentiel constant ont montré que c'était sur ce feuillet qu'était situé 95% de la charge. Pour assurer l'électroneutralité du système global, une charge de  $-0,05$  e est placée sur chacun des atomes de l'électrode de graphite, cinq fois moins nombreux. De façon symétrique, pour étudier l'électrode de CDC polarisée négativement, chaque atome de CDC a une charge de  $-0,01$  e et chaque atome de surface du graphite, une charge de  $+0,05$  e.

Le potentiel de Poisson est calculé d'après l'équation 4.2. La différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes est proche de 12,5 V. Une si grande valeur de potentiel peut sembler surprenante puisqu'elle dépasse largement le potentiel à partir duquel l'électrolyte est dégradé. Elle est due à la grande chute de potentiel entre l'électrode de graphite et l'électrolyte. De plus, des phénomènes de dégradation de l'électrolyte ne peuvent se produire dans notre modèle classique qui ne les autorise pas. Un potentiel si élevé n'a donc de véritable influence que sur la structure de l'électrolyte à l'interface avec le plan (structuration en couches extrêmement marquée, ou « crowding », pour reprendre une définition proposée par Bazant *et al.* dans [161]), qui n'est pas l'objet de l'étude ici. La chute de potentiel à l'interface CDC/électrolyte étudiée ici est bien plus faible et donc raisonnable du point de vue de la réalité expérimentale.

Après cette procédure d'équilibration, c'est donc un  $\Delta\Psi^0 = 12.5$  V qui est choisi pour réaliser les simulations à potentiel constant pendant 800 ps, l'électrode de graphite étant soit l'électrode positive, soit la négative. À cette valeur de potentiel élevée, l'électrode plane de plus faible surface n'est pas limitante pour charger l'électrode poreuse. Les simulations sont poursuivies suffisamment longtemps pour qu'un état d'équilibre soit atteint, c'est-à-dire jusqu'à ce que la charge totale sur l'électrode poreuse soit constante.

Pour un système à deux électrodes de CDC, à partir de la charge totale d'une électrode (les deux électrodes ayant une charge opposée), il est possible de calculer la capacité totale du système à partir de la formule de la capacité intégrale :

$$C^{\text{TOT}} = \frac{\langle Q_{\text{TOT}} \rangle}{\Delta\Psi} \quad (4.3)$$

avec  $\Delta\Psi = \Psi^+ - \Psi^-$ . Le fait que les deux électrodes aient la même charge n'implique pas qu'elles ont la même capacité individuelle, puisque la chute de potentiel peut être différente selon l'électrode considérée. En effet, la capacité individuelle est quant à elle définie de la façon suivante :

$$C^{+/-} = \frac{\langle Q_{TOT}^{+/-} \rangle}{\Delta\Psi'} \quad (4.4)$$

avec  $\Delta\Psi' = \Psi^{+/-} - \Psi_{ref}$ . Le potentiel de Poisson dans le système hybride est calculé à partir des densités ioniques moyennes présentées en figure 4.8. Les profils de densité présentent des pics correspondant à la structuration de l'électrolyte à l'interface. En comparaison aux travaux précédemment réalisés sur le graphite (cf. figure 4.4), on observe la présence d'un très grand pic pour les premières espèces adsorbées. Celui-ci est dû au très grand potentiel imposé au système hybride.

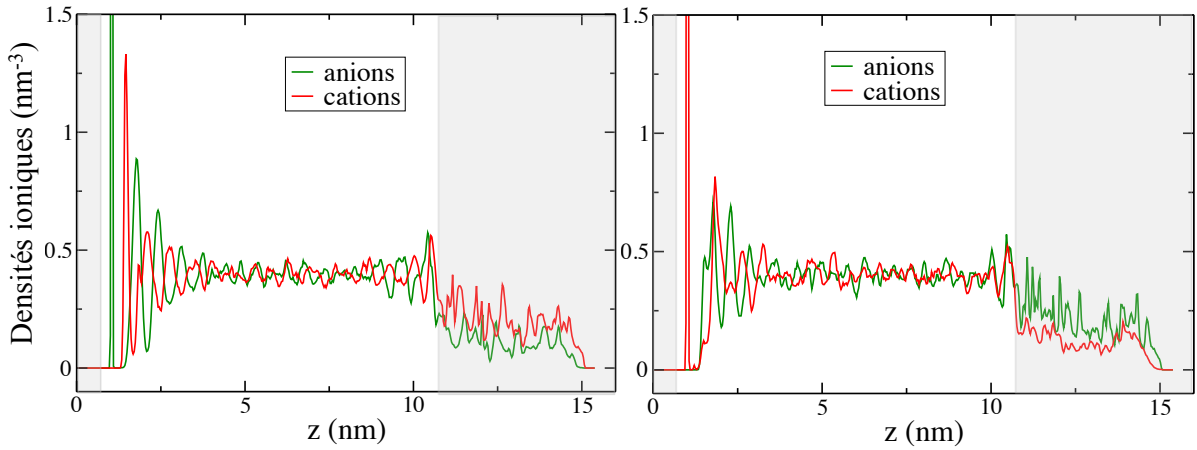


FIGURE 4.8 | Profils de densité ionique quand l'électrode de CDC est polarisée négativement (à gauche) ou positivement (à droite). Les anions sont en vert et le centre de masse des cations en rouge. Les zones occupées par les électrodes sont en gris clair. Les profils de densité présentent des maxima correspondant à la structuration de l'électrolyte à l'interface. Le premier pic près de l'interface avec l'électrode plane n'est pas montré dans sa totalité pour des raisons d'échelle. Les densités ioniques sont plus faibles dans la région grisée à cause du volume exclu des atomes de l'électrode. D'après [159].

### 4.2.3 | Calcul des capacités

Le potentiel électrostatique est calculé dans la direction  $z$  du système hybride, pour  $z < z_{CDC}$  puisque l'équation 4.2 n'est pas valable dans l'électrode poreuse (cf. figure 4.9). La valeur de  $\Psi_{ref} = -12$  V est obtenue, et nous en déduisons la ddp entre l'électrode de CDC polarisée négativement et la référence *bulk* :  $\Delta\Psi^- = \Psi^- - \Psi_{ref} = -0,5$  V. Les simulations permettent également d'obtenir la charge totale sur les atomes de carbone :  $\langle Q_{TOT}^- \rangle = -41,5$  e. À partir de l'équation 4.4, et en normalisant par la masse de l'électrode poreuse, on obtient finalement pour la capacité de l'électrode poreuse soumise à une

polarisation négative,  $C^- = 183$  F/g. Pour obtenir la capacité  $C^+$  de l'électrode poreuse soumise à une polarisation positive, la même procédure est réalisée, en polarisant les électrodes de manière opposée. Nous imposons toujours la même ddp entre les électrodes  $\Delta\Psi^0 = 12,5$  V, conduisant au potentiel de référence *bulk* :  $\Psi_{ref} = +12$  V. La charge moyenne sur l'électrode poreuse à la fin de la simulation vaut :  $\langle Q_{TOT}^+ \rangle = +38,5$  e. On a alors,  $\Delta\Psi^+ = \Psi^+ - \Psi_{ref} = 0,5$  V, et enfin  $C^+ = 169$  F/g. Les capacités obtenues ne sont pas identiques pour les deux électrodes, car le liquide ionique est dissymétrique. Si anions et cations étaient de même taille et de même charge, on aurait des valeurs de capacité identiques pour chacune des deux électrodes.

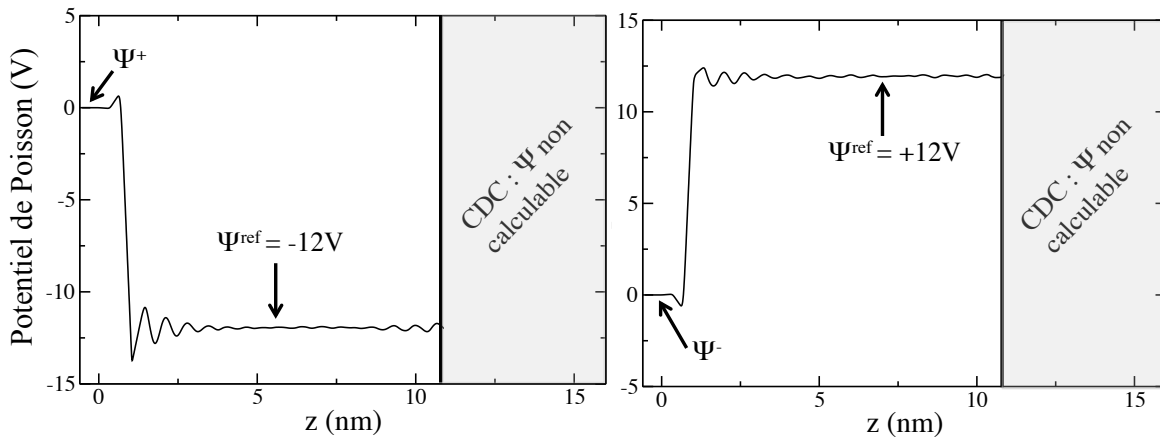


FIGURE 4.9 | Potentiel de Poisson calculé le long du système hybride pour une polarisation négative (à gauche) ou positive (à droite) de l'électrode de CDC. La valeur de  $\Psi_{ref}$  permet de déduire  $\Delta\Psi^-$  et  $\Delta\Psi^+$ , connaissant la différence de potentiel  $\Delta\Psi^0$  imposée. La zone occupée par l'électrode de CDC est en gris clair. Dans cette zone, le potentiel de Poisson n'est pas calculable à cause de l'absence de symétrie et de l'hétérogénéité du système. D'après [159].

La figure 4.10 montre deux configurations de l'électrode poreuse à la fin de la simulation, avec les nombres de cations et d'anions présents à l'intérieur de l'électrode. En comparaison avec les résultats précédemment obtenus au laboratoire [6], il est possible cette fois de relier le nombre d'espèces présentes dans l'électrode à une valeur connue de  $\Delta\Psi^{+/-}$ , et non plus à la chute de potentiel totale  $\Delta\Psi$  seulement.

Afin de vérifier la fiabilité du système hybride pour le calcul de la capacité individuelle d'une électrode, il est possible de calculer une capacité totale à partir des résultats des capacités individuelles. D'après les relations classiques pour des condensateurs en série, on a :

$$1/C^{TOT} = 1/C^+ + 1/C^- \quad (4.5)$$



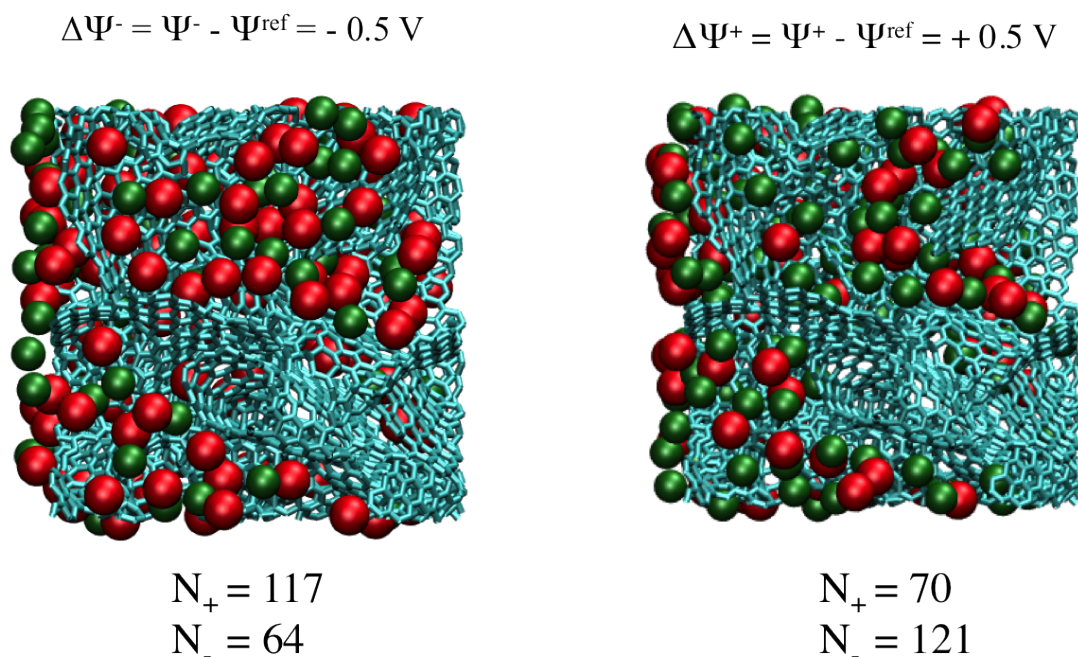


FIGURE 4.10 | Configuration instantanée représentative d'une électrode de carbone nanoporeuse (en bleu clair) polarisée soit négativement (à gauche) soit positivement (à droite). Les anions sont en vert et le centre de masse des cations en rouge. Le nombre d'ions à l'intérieur de l'électrode et la chute de potentiel sont également indiqués. D'après [159].

A partir des capacités  $C^-$  et  $C^+$  obtenues, on a  $C^{\text{TOT}} = 88 \text{ F/g}$ . La valeur calculée pour ce système à partir de l'expression de la capacité intégrale était de :  $C^{\text{TOT}} = 87 \text{ F/g}$  (cf. figure 4.3). L'excellent accord entre les deux méthodes permet de valider la méthodologie décrite ici pour obtenir la capacité individuelle d'une électrode poreuse en utilisant un système hybride.

#### 4.2.4 | Comparaison avec les expériences

Les résultats de nos simulations sont comparés aux résultats d'expériences réalisées par B. Daffos sur les mêmes CDCs, à  $100^\circ\text{C}$ , température très proche de la température de  $400 \text{ K}$  à laquelle sont réalisées les simulations. En effet, expérimentalement, il est aisé de mesurer les capacités individuelles des électrodes puisqu'une électrode de référence est introduite dans le montage expérimental (cf. partie 2.1.1 du chapitre 2). La figure 4.11 montre l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance  $-Z''(\omega)$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z'(\omega)$  : c'est le diagramme de Nyquist de l'impédance, obtenu pour une cellule de trois électrodes assemblée avec deux électrodes de CDC identiques avec une taille de pores de  $0,9 \text{ nm}$ , en contact avec du liquide ionique pur  $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$ , à l'OCV (Open Circuit Voltage), c'est-à-dire quand aucune différence de potentiel n'est appliquée entre les électrodes. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

sont réalisées à différents potentiels choisis (définis par les voltammétries cycliques), avec un signal sinusoïdal de  $\pm 5$  mV, de 200 kHz à 10 mHz. Le diagramme de Nyquist correspond à un comportement typiquement capacitif basé sur l'adsorption des ions sur l'électrode de carbone poreuse avec une tendance linéaire pour les parties réelles et imaginaires de l'impédance dans la gamme de fréquences moyennes, suivie d'une nette augmentation quasi-verticale de la partie imaginaire de l'impédance aux basses fréquences. Aux grandes fréquences, quand la partie imaginaire est nulle, la partie réelle de l'impédance correspond à la résistance série de la cellule. La valeur de  $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  assez faible, en lien avec la température élevée, prouve que le comportement électrochimique de la cellule n'est pas contrôlé par la chute ohmique dans l'électrolyte à cette température, en accord avec des résultats précédemment obtenus [162]. La résistance ionique de l'électrolyte dans le carbone poreux est d'environ  $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , valeur similaire à celle obtenue dans un électrolyte organique conventionnel [85, 163].

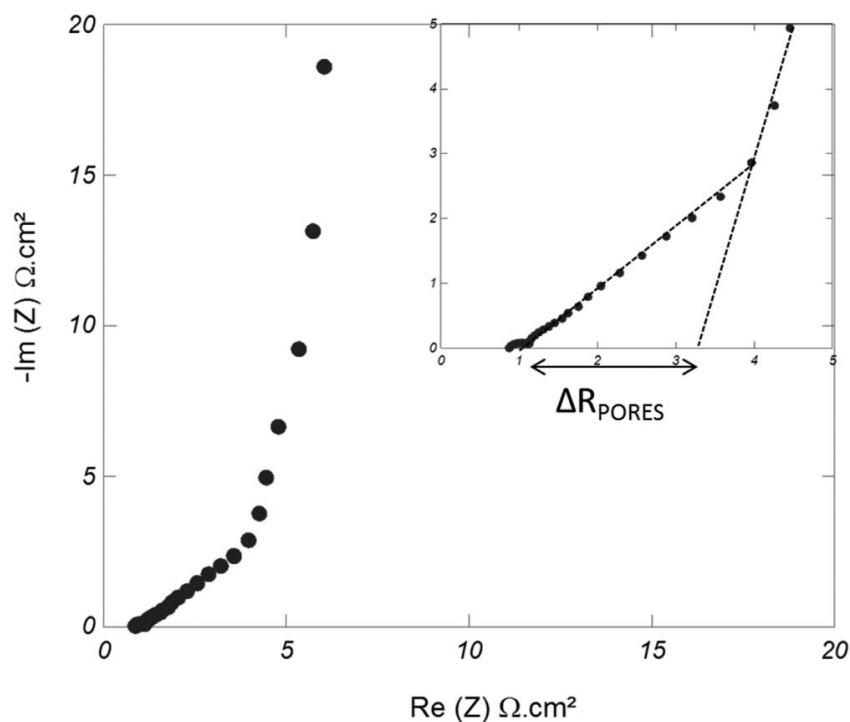


FIGURE 4.11 | Diagramme de Nyquist d'une cellule de deux électrodes de CDC avec une taille de pore de 0.9 nm, en contact avec le liquide ionique pur [BMI][PF<sub>6</sub>] à 100 °C. La gamme de fréquence est de 200 kHz à 10 mHz à l'OCV ( $\Delta E = \pm 5$  mV). Dans l'insert est montré un zoom sur les hautes fréquences. D'après [159].

La figure 4.12 montre la voltammétrie cyclique de la même cellule, réalisée entre 0 V et 2,7 V, à une vitesse de balayage de 5 mV/s. La forme rectangulaire, caractéristique d'un mécanisme de stockage de charge par adsorption d'ions dans la double couche [20], témoigne également du comportement capacitif de la cellule. Les signatures des électrodes



positive et négative sont également présentées en figure 4.12. Les deux électrodes présentent également un comportement capacitif, indiquant qu'il n'y a pas de limitation dans l'accessibilité des pores pour les ions. Ceci est compatible avec les résultats précédemment obtenus pour les liquides ioniques en tant qu'électrolytes [164, 165]. Les capacités des électrodes négative et positive sont calculées en intégrant la charge dans la région du plateau au cours de la voltammétrie cyclique :  $C^- = 90$  F/g pour l'électrode négative et  $C^+ = 75$  F/g pour l'électrode positive.

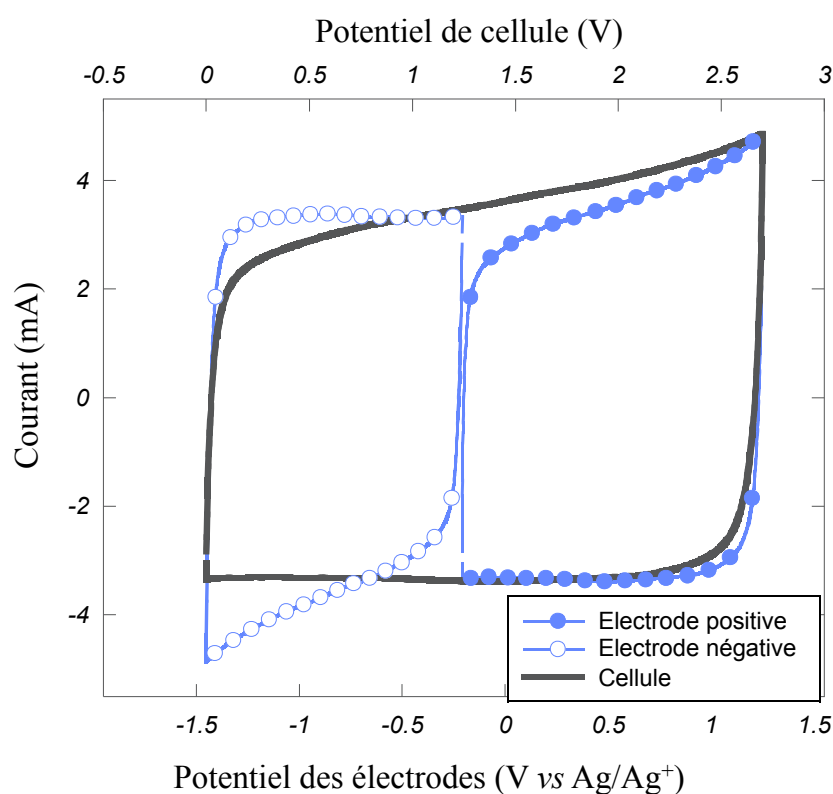


FIGURE 4.12 | Voltammétrie cyclique d'un supercondensateur aux électrodes de CDC de taille de pore moyenne 0,9 nm en contact avec le liquide ionique pur [BMI][PF<sub>6</sub>] à 100 °C. La vitesse de balayage est de 5 mV/s. D'après [159].

La modélisation et l'expérience donnent donc des résultats qui sont du même ordre de grandeur, ce qui est très satisfaisant au vu de la simplicité du modèle que nous proposons. De plus, les deux méthodes permettent de conclure que la charge est plus efficace dans l'électrode négative : les ratios  $C^-/C^+$  sont proches et supérieurs à 1 : avec la modélisation,  $C^-/C^+ = 1,1$  et avec l'expérience,  $C^-/C^+ = 1,2$ . L'effet de la différence entre anion et cation est donc bien reproduit dans les deux cas. Il serait trop réducteur d'affirmer que c'est seulement la différence de taille entre les espèces qui explique ce résultat. Une hypothèse de Kirchner *et al.* consiste en effet à considérer la taille des ions comme le paramètre dominant [15, 166]. Les résultats obtenus ici permettent de relativiser cette

idée, puisque les anions et cations que nous simulons ont des diamètres respectifs de 0,5 et 0,6 nm, tous deux inférieurs à la taille de pore moyenne du CDC utilisé (0,9 nm). Si la charge est plus efficace dans l'électrode négative, c'est davantage le résultat d'un équilibre subtil entre le volume occupé par les ions dans l'électrode et la force des interactions coulombiennes entre espèces de charges opposées. Des simulations supplémentaires avec d'autres espèces cationiques et anioniques seraient nécessaires afin d'expliquer de façon étayée l'origine microscopique du phénomène.

En outre, on remarque que les simulations surestiment les capacités individuelles expérimentales d'un facteur deux. Cette surestimation peut en partie être due au fait que les systèmes sont étudiés sur des échelles de taille et de temps différentes avec les deux méthodes : les systèmes simulés ont une taille limitée à quelques nanomètres alors que les systèmes expérimentaux ont une taille macroscopique, de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Il est donc possible de trouver dans les systèmes macroscopiques des inhomogénéités, des portions non accessibles, etc., qui ne sont pas présentes dans le modèle microscopique.

Le reste de la différence peut être expliqué par l'imperfection de l'approximation de l'électrode modélisée comme un conducteur électronique parfait, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de prise en compte d'une résistance de l'électrode ou de l'électrolyte. Par définition, dans un conducteur parfait, il n'y a pas de dissipation et la réponse des charges libres est instantanée. Luque et Schmickler ont récemment étudié la réponse à un champ extérieur d'une double couche électrique à proximité d'un plan de graphite [167], au moyen de calculs DFT (acronyme de « Density Functional Theory »). La capacité d'un plan de graphite est de l'ordre de quelques  $\mu\text{F.cm}^{-2}$ , soit un ordre de grandeur en-dessous de celle des électrodes métalliques. Des explications quantitatives de cette faible capacité ont été tentées avec la théorie des semi-conducteurs, mais comme le graphite n'a pas une densité finie d'états électroniques au niveau de Fermi, ce n'est pas un semi-conducteur. Par conséquent, l'accord avec les données expérimentales n'a pu être obtenu qu'en ajustant des paramètres choisis [168] ou en ajoutant une capacité arbitraire [169]. Par des calculs précis de DFT, Luque et Schmickler ont montré que la capacité faible était due à la faible densité électronique du graphite près du niveau de Fermi, le champ extérieur pénétrant dans l'électrode sur quelques dixièmes de nanomètres. Le désaccord dans les capacités théoriques et expérimentales sur des feuillets de graphène a également été expliqué dans [51] : les capacités théoriques surestiment les capacités expérimentales. L'explication proposée est que la différence est due aux grandes fluctuations de potentiel au niveau de l'entrée du liquide ionique qui ne sont pas incluses dans le modèle. Dans notre cas d'électrodes non planes, il ne se passe peut-être pas la même chose qu'avec le graphène, mais cet exemple illustre la difficulté qu'il y a parfois à comparer théorie et expériences.

Finalement, nous pouvons à présent calculer les capacités individuelles des électrodes

dans le cas des supercondensateurs aux électrodes nanoporeuses. Notre modèle de système hybride donne des capacités individuelles tout à fait en accord avec les capacités globales précédemment calculées [6]. De plus, grâce aux caractérisations électrochimiques expérimentales dans une cellule à trois électrodes réalisées à une température inhabituellement élevée, il a été possible de comparer les résultats obtenus et de valider le système hybride. Même si le modèle surestime les capacités individuelles d'un facteur deux, du fait du modèle de métal parfait utilisé pour les électrodes, qualitativement, théorie et expérience sont en accord pour comparer les capacités des électrodes positive et négative.

## 4.3 | Caractérisation des différents CDCs étudiés

### 4.3.1 | Degrés de confinement

Dans ce travail, comme écrit au chapitre précédent, nous étudions trois électrodes de CDC différentes. Ces carbones ont des structures différentes, des organisations différentes de la porosité, qu'il n'est pas aisé de caractériser, comme évoqué dans la partie 3.1.1 du chapitre 3. Cette dernière partie détaille la façon dont nous proposons de caractériser les différents CDCs, avant d'examiner leur comportement dynamique. Nous utilisons une classification des pores en fonction du degré de confinement décrite en [170] : à partir du nombre de coordination des ions par les atomes de carbone, sont définis des pores plus ou moins confinés. Le nombre de coordination d'un ion par le carbone est le nombre de molécules de carbone présentes autour d'un ion, dans une sphère dont le rayon  $R_{cut}$  a été défini au préalable.

La figure 4.13 illustre le calcul du nombre de coordination. Le cation observé est en rouge. Dans la sphère de rayon  $R_{cut}$  qui l'entoure, on dénombre six atomes de carbone et deux molécules de solvant. Pour les systèmes avec solvant étudiés au chapitre 6, nous avons donc la possibilité de définir par la suite le nombre de solvation. Le rayon de coupure est établi à partir des fonctions de distribution radiale  $g(r_{ij})$ , dont un exemple est donné en figure 4.14. Leur expression analytique est donnée par :

$$g_{\alpha\beta}(r_{ij}) = \frac{\rho_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\rho_{\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}_i) \times \rho_{\beta}^{(1)}(\mathbf{r}_j)} \quad (4.6)$$

où  $\rho^{(1)}$  est la densité à un corps et  $\rho^{(2)}$  la densité à deux corps, et les indices  $\alpha$  et  $\beta$  indiquent les espèces  $\alpha$  et  $\beta$ . Ces fonctions caractérisent l'organisation d'un liquide ; elles représentent la probabilité de trouver une paire d'ions à une distance  $r_{ij}$ . Chaque maximum de  $g(r)$  correspond ainsi à des couches de premiers voisins, seconds voisins, etc. Les rayons

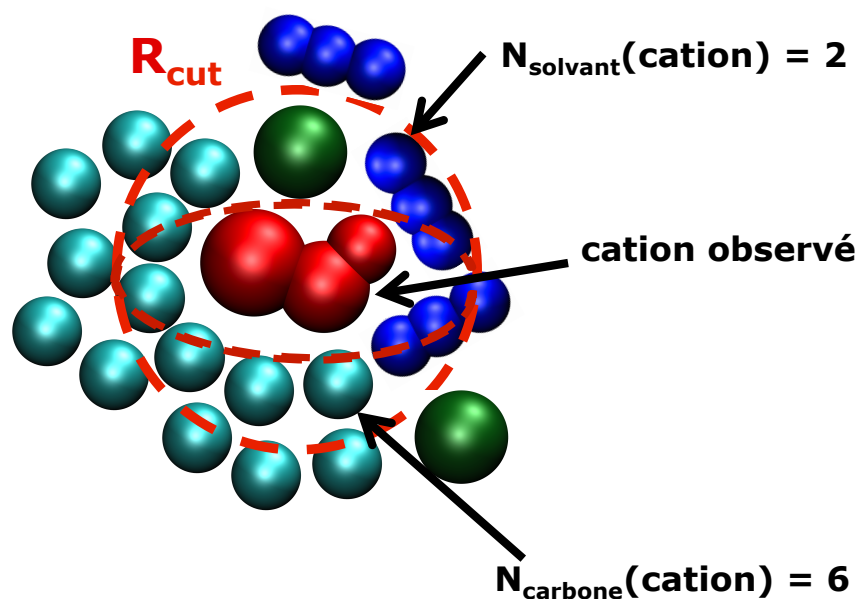


FIGURE 4.13 | Définition du rayon de coupure ( $R_{cut}$ ), à partir de la fonction de distribution radiale  $g(r_{ij})$ . On dénombre les voisins situés dans une sphère de rayon  $R_{cut}$ .

de coupure utilisés dans ce travail pour les différents couples d'espèces sont répertoriés dans le tableau 4.1.

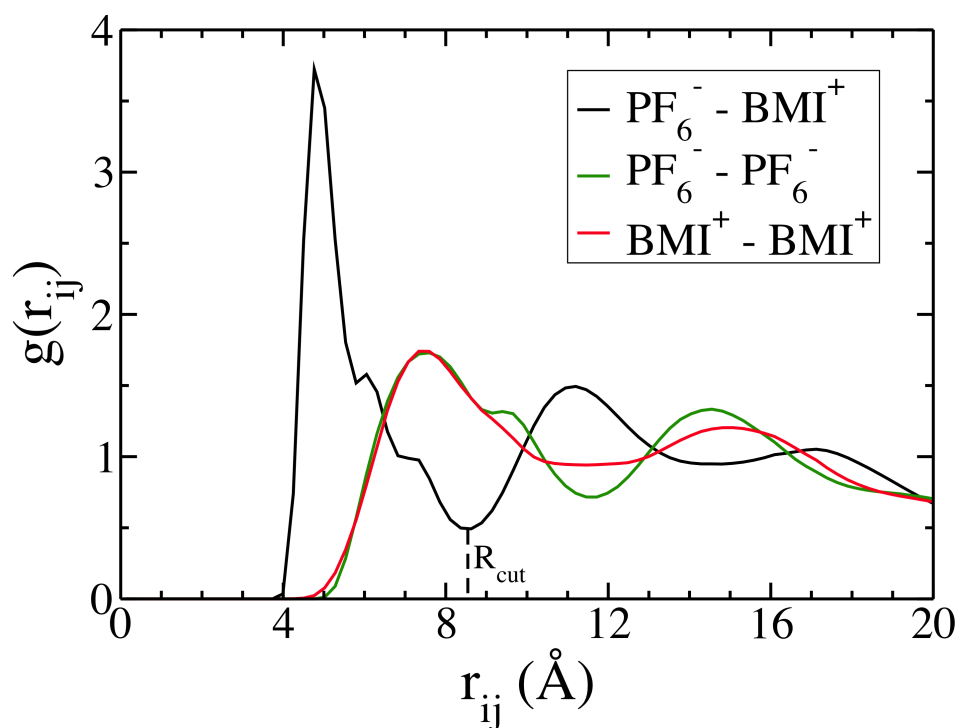


FIGURE 4.14 | Fonctions de distribution de radiale utilisées pour la définition du rayon de coupure pour le calcul des nombres de coordination.

Anion - Cation	Anion - ACN	Cation - ACN	Ion - Carbone	ACN - Carbone
7,7 Å	6,5 Å	6,2 Å	6,3 Å	6,3 Å

Tableau 4.1 | Rayons de coupure pour les différents couples d'espèces. Pour une espèce donnée, le nombre de molécules de l'autre espèce du couple investigué, situé à une distance inférieure au rayon de coupure, correspond au nombre de coordination ou au nombre de solvation.

Il est possible d'améliorer la caractérisation des différents sites de confinement dans l'électrode en prenant en compte la géométrie de la structure carbonée entourant l'ion. Le « degré de confinement » (en anglais « Degree of confinement » ou  $DoC$ ) est défini par le calcul de l'angle solide total occupé par du carbone divisé par l'angle solide maximal correspondant à la situation où l'ion considéré serait intégralement entouré de carbone. L'angle solide  $\alpha_{ij}$  est calculé de la façon suivante :

$$\alpha_{ij} = 2\pi \left( 1 - \frac{d_{ij}}{\sqrt{d_{ij}^2 + R_j^2}} \right) \quad (4.7)$$

avec  $d_{ij}$  la distance entre un ion  $i$  et un atome de carbone  $j$ , et  $R_j$  le rayon d'un atome de carbone. Dans les structures de CDC que nous étudions, la plupart des carbones sont organisés en hexagones, donc l'angle solide maximal vaut 60,46% de  $4\pi$ , pourcentage correspondant à l'aire de l'hexagone occupée par les sphères de carbone. On a donc, pour un ion  $i$ , le degré de confinement associé  $DoC_i$  calculé de la façon suivante :

$$DoC_i = \frac{\sum_{j=1}^{N_{coord}} \alpha_{ij}}{4\pi \times 0,6046} \times 100 \quad (4.8)$$

avec  $N_{coord}$  le nombre de coordination de l'ion  $i$  par le carbone, et  $\alpha_{ij}$  l'angle solide défini à l'équation 4.7. Le degré de confinement correspond par conséquent au pourcentage de l'angle solide occupé par des atomes de carbone. Finalement, selon la valeur du degré de confinement, et à partir des distributions anioniques et cationiques [8, 170], nous obtenons les quatre sites de confinement possibles présentés en figure 4.15.

### 4.3.2 | Cartographie des électrodes

À partir des ces différents sites de confinement, pour ensuite analyser l'effet de la structure des CDCs sur le confinement, et donc sur le stockage de charge, nous réalisons une « cartographie des électrodes » : nous regardons les zones de l'électrode qui, en moyenne sur 3 ns, à la ddp de 1 V, sont le plus souvent, un bord, un plan, un creux, une poche (par symétrie, les résultats sont similaires sur les deux électrodes, quand la statistique est suffisante). Pour ce faire, la cellule de simulation est divisée en petits cubes de taille fixée.

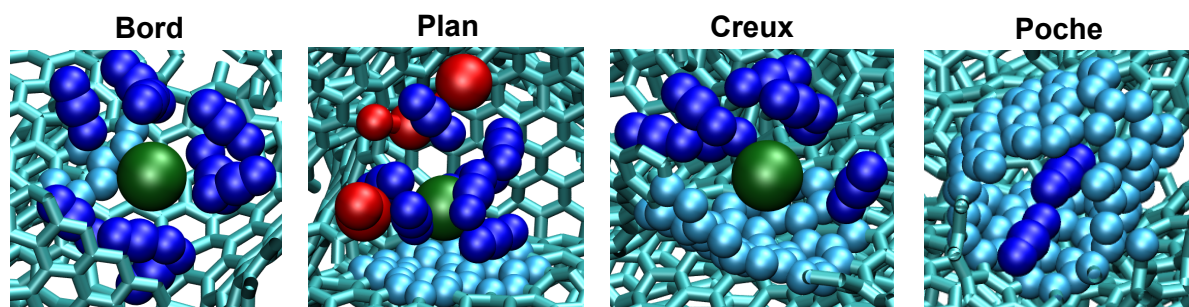


FIGURE 4.15 | À partir des distributions anioniques et cationiques [8,170], quatre types de sites de confinement sont définis, du moins confiné au plus confiné : les bords sont définis par un *DoC* compris entre 1% et 12%, les plans par un *DoC* compris entre 13% et 47%, les creux par un *DoC* compris entre 48% et 61%, les poches par un *DoC* compris entre 62% et 100%.

Sur toute la trajectoire de charge, on observe si les ions contenus dans un cube donné sont le plus souvent dans un site bord, plan, creux, poche (selon le nombre de carbones qui les entourent) ou dans aucun de ces sites. C'est donc un maximum de probabilité pour chaque cube qui est représenté en figure 4.16. Les cubes qui ne correspondent pas à un des quatre sites de confinement sont soit dans la zone du *bulk*, soit dans l'électrode dans un pore fermé, soit dans l'électrode, au centre d'un grand pore. Dans tous les cas, ces cubes participent peu ou pas au stockage de charge [170]. Il est important de ne pas choisir des cubes trop petits (notamment très inférieurs à la taille des ions), puisque l'on risque de considérer l'espace « vide » entre les ions, ni de choisir des cubes trop grands qui changeraient trop souvent de type de site de confinement. Ainsi l'électrode a été divisée en  $10^3$  cubes d'arête 4 Å, valeur proche du rayon de la plus petite molécule d'électrolyte. Ce choix est également celui qui permet de garantir une visualisation claire des résultats présentés en figure 4.16. Un grand nombre de sites sont de type plan. Ceci est lié à la structure de type graphitique qui forme les pores des CDCs. Rappelons qu'un site de confinement est défini par l'espèce à l'intérieur de l'électrode : par exemple il n'y a pas de site qui soit toujours de type poche, puisque cela dépend entre autres de la taille de l'ion considéré. Pour cette raison, faire une moyenne sur un temps long permet de prendre en compte davantage de situations, afin d'avoir un maximum de probabilité plus fiable pour le type de site adopté par une petite portion cubique d'électrode.

Pour une analyse plus fine, les pourcentages des différents sites obtenus sont répertoriés dans le tableau 4.2. Nous avons démontré que les sites de haut confinement sont ceux qui permettent un stockage de charge plus efficace [170]. Le CDC-800 est celui qui offre le moins de possibilités de sites de haut confinement par rapport au CDC-1200. Pour rappel, c'est aussi celui qui a une taille de pores moyenne plus petite. Le CDC-950 offre également moins de possibilités de sites de haut confinement par rapport au CDC-1200, effet qui peut être compensé par la présence de son grand pore pouvant agir comme réservoir de



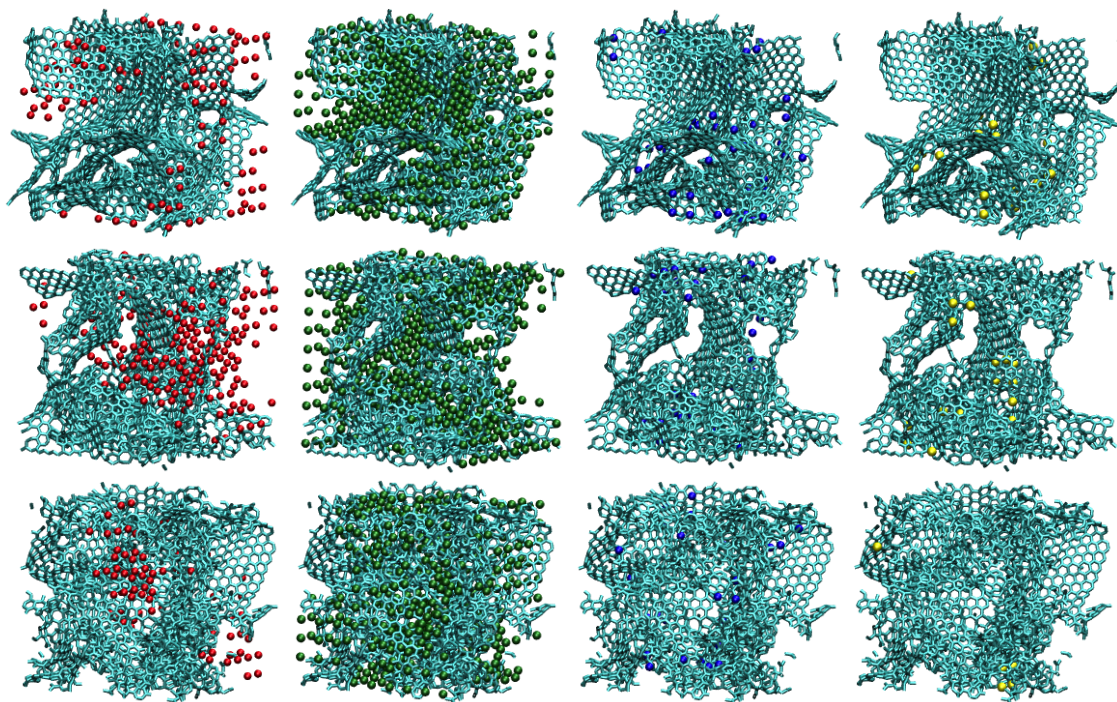


FIGURE 4.16 | Sites de confinement dans les trois différents CDCs (seule l'électrode positive est montrée ici) : en rouge : bords, en vert : plans, en bleu : creux, en jaune : poches. Pour des raisons de clarté, tous les sites ne sont pas montrés sur la même représentation d'électrode. En haut : CDC-1200, au milieu : CDC-950, en bas : CDC-800. Les trois carbones sont présentés d'après le même angle de vue. Un grand nombre de sites sont de type plan. Ceci est lié à la structure de type graphitique qui forme les pores des CDCs.

charges. Les résultats des chapitres suivants pourront être analysés en prenant en compte la caractérisation proposée ici.

Systèmes	Bords (%)	Plans (%)	Creux (%)	Poches (%)
CDC-1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	31	60	7	2
CDC-950 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	39	56	3	2
CDC-800 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	36	59	4	1

Tableau 4.2 | Pourcentages des différents types de sites de confinement dans les trois CDC simulés.

Ce chapitre 4 réunit les études structurales qui ont été réalisées au cours de cette Thèse, dans des situations d'équilibre. La méthodologie de calcul de la capacité d'une électrode poreuse de CDC est innovante et peut être appliquée à d'autres structures de CDC et d'autres électrolytes. La caractérisation des trois structures de CDCs étudiées dans cette Thèse par les différents sites dans les pores permet quant à elle d'établir un cadre pour l'étude de la porosité, qui n'est jamais chose aisée dans les structures complexes.





## Chapitre 5

---

# Processus transitoires

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Le supercondensateur composé d'électrodes de CDC-1200 soumis à de faibles ddp comme référence . . . . .</b>	<b>86</b>
5.1.1	Évolution de la charge sur l'électrode . . . . .	86
5.1.2	Charges et décharges . . . . .	92
5.1.3	Nombres d'ions dans les électrodes . . . . .	95
5.1.4	Profils de densité . . . . .	98
<b>5.2</b>	<b>Effet de la structure de l'électrode de carbone . . . . .</b>	<b>101</b>
5.2.1	Évolution de la charge sur l'électrode . . . . .	101
5.2.2	Nombres d'ions et volumes occupés . . . . .	104

---

À partir de ce chapitre, nous étudions la dynamique des supercondensateurs afin d'identifier les processus intervenant au cours des charges et décharges et de décrypter leur mécanisme. Les charges et décharges sont initiées par une perturbation (une soumission soudaine à une ddp) qui place le système dans un état hors-équilibre. Les résultats décrits dans le chapitre précédent concernaient les états d'équilibre à des ddp données. Ici, c'est le régime transitoire de retour à l'équilibre suite à la perturbation qui est analysé. Le facteur temps est l'élément essentiel de ces analyses. La plupart des études consacrées à l'analyse dynamique des supercondensateurs se sont limitées à des géométries d'électrodes idéalisées telles que les électrodes planes [171, 172], des pores en fente [124, 173], ainsi que des chaînes régulières de carbone [152]. Ceci s'explique par le fait que la simulation des structures plus complexes a un coût calculatoire prohibitif à l'heure actuelle : pour nos modèles d'électrodes de carbone complexes et polarisables, 16 millions d'heures ont été nécessaires pour réaliser les simulations décrites dans la suite de ce texte, et environ trois teraoctets de données ont été produites. Dans un premier temps, nous choisissons de présenter de façon exhaustive les résultats obtenus sur le supercondensateur fait d'électrodes de CDC-1200 en contact avec le liquide ionique [BMI][PF<sub>6</sub>], initialement déchargé, et soumis à une ddp de 1 V. À partir de cette étude exhaustive modèle, nous examinons dans une seconde partie l'effet de la structure du CDC avec l'analyse des simulations des CDCs 950 et 800.

## 5.1 | Le supercondensateur composé d'électrodes de CDC-1200 soumis à de faibles ddp comme référence

Dans ce chapitre, nous présentons une étude approfondie des phénomènes accompagnant les processus de charge de 0 V à 1 V et de décharge pour le supercondensateur fait de CDC-1200 en contact avec le liquide ionique pur [BMI][PF<sub>6</sub>].

### 5.1.1 | Évolution de la charge sur l'électrode

Une simulation du processus de charge est présentée en figure 5.1. Tout d'abord, il est possible de suivre l'évolution de la valeur de la charge totale des atomes de carbone des électrodes positive et négative en fonction du temps. Les deux électrodes se comportent de manière exactement symétrique, en accord avec la condition d'électroneutralité du système. Dans la suite, quand il ne sera pas nécessaire de faire la distinction entre les deux électrodes, si les résultats mis en évidence sont identiques, nous présenterons uniquement l'électrode positive. À ddp nulle, la charge totale sur chacune des électrodes est en moyenne nulle, même si elle ne l'est pas forcément sur chaque carbone, comme l'illustre la figure 3.9 du chapitre 3. Puis, au cours du temps, les charges augmentent (respectivement diminuent)

sur l'électrode positive (respectivement négative). Nous considérons qu'un nouvel état stationnaire est atteint lorsque la valeur de la charge totale sur l'électrode n'évolue plus. Le plateau définit donc la fin de la simulation. Pour le supercondensateur composé d'électrodes de CDC-1200 en contact avec le liquide ionique pur [BMI][PF<sub>6</sub>], le temps de charge est donc de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. D'autres simulations pour la première nanoseconde du processus de charge pour des configurations initiales différentes sont répertoriées en annexe [H](#).

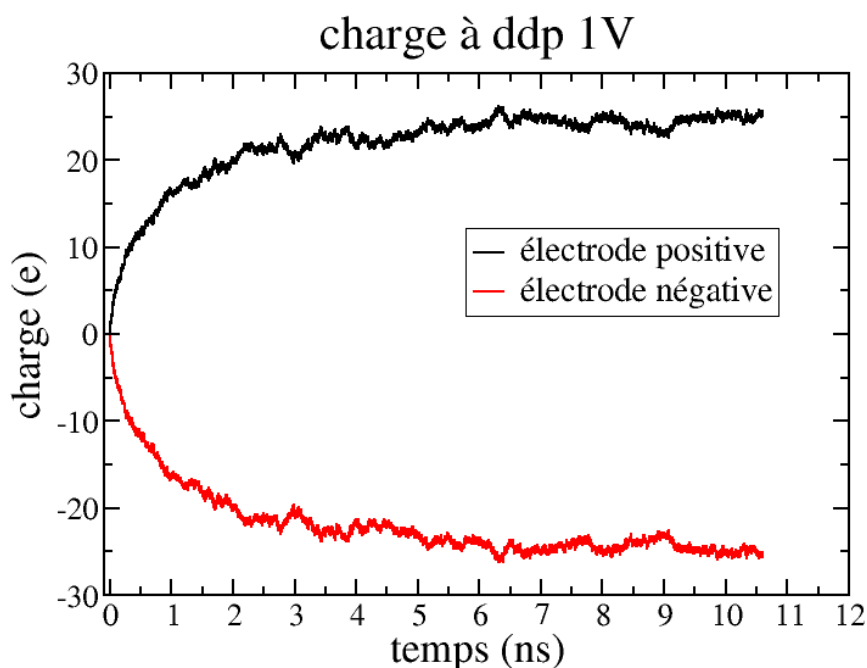


FIGURE 5.1 | Charge totale des atomes de carbone des électrodes positive et négative en fonction du temps. Les deux électrodes se comportent de manière exactement symétrique, en accord avec la condition d'électroneutralité du système global.

Une autre façon de regarder la charge sur les atomes de carbone de l'électrode est présentée en figure [5.2](#). L'électrode positive est observée en fonction de sa profondeur  $z$ , et en fonction du temps. Les zones sombres ont une charge nulle ou négative, et les zones orangées ont une charge positive. En  $z = 0$ , à l'interface, la charge est toujours très élevée, pour tous les temps. Au fur et à mesure du temps, des zones à l'intérieur de l'électrode se chargent progressivement. À la fin de la simulation, la charge est élevée sur une large gamme de valeurs de  $z$ .

Nous observons à présent plus en détail la tranche d'électrode délimitée par les pointillés horizontaux (entre  $z = 19,5 \text{ \AA}$  et  $z = 30,5 \text{ \AA}$ ), aux quatre temps différents indiqués par les traits pointillés verticaux. Les configurations correspondant aux quatre coupes obtenues à  $t = 0, 2, 1, 2$ , et  $2,4 \text{ ns}$  sont présentées en figure [5.3](#). Les charges correspondant

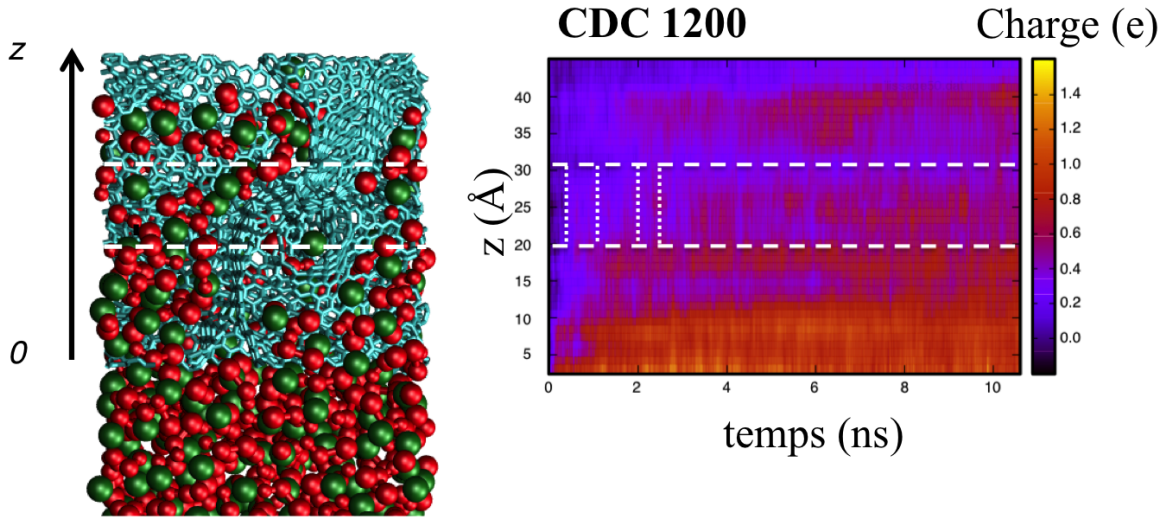


FIGURE 5.2 | Charge sur les atomes de carbone : l'électrode est observée en fonction de sa profondeur  $z$  et en fonction du temps. Au fur et à mesure du temps, l'électrode se charge depuis l'interface jusqu'aux valeurs de  $z$  élevées.

à cette zone sont montrées juste en dessous. On examine d'abord le petit pore mis en évidence par le cercle : c'est un cation qui l'occupe initialement, et, à  $t = 1$  ns, il est remplacé par un anion ; dès lors la charge sur ce petit pore est positive (la couleur jaune orangé correspond à une charge positive). Le carré montre le comportement d'un pore de plus grande taille. La charge de ce pore est très rapide puisque à  $t = 0,2$  ns, il contient trois anions. Seulement à partir de  $t = 1$  ns, un des anions est remplacé par un cation, qui reste au moins jusqu'à  $t = 2,4$  ns, amoindissant ainsi la charge globale de ce grand pore. Il y a donc des fluctuations de charges dues à la diffusion des ions, et ce n'est pas parce qu'un pore est chargé qu'il le reste tout au long du processus de charge du supercondensateur. En conclusion, la porosité locale de l'électrode affecte la dynamique de charge et est à l'origine de petites hétérogénéités dans le phénomène progressif de charge de l'électrode que nous avons observé en figure 5.2. En plus de la taille des pores, la connectivité entre les pores joue un rôle important dans les processus dynamiques et influe sur le caractère hétérogène de la charge.

L'interprétation des expériences sur les supercondensateurs repose souvent sur l'utilisation de circuits électriques équivalents [174]. Dans la suite, nous examinons la pertinence de ces modèles macroscopiques pour décrire nos simulations microscopiques. Pour les électrodes nanoporeuses, le modèle le plus utilisé est celui de ligne à transmission [7, 85], où la charge pénètre progressivement dans l'électrode, comme c'est le cas dans nos simulations. Ce modèle est basé sur une succession infinie de tranches d'électrode connectées les unes aux autres en parallèle, chacune étant représentée par une capacité, témoignant de la capacité à stocker des charges localement via l'organisation de l'électrolyte à la surface

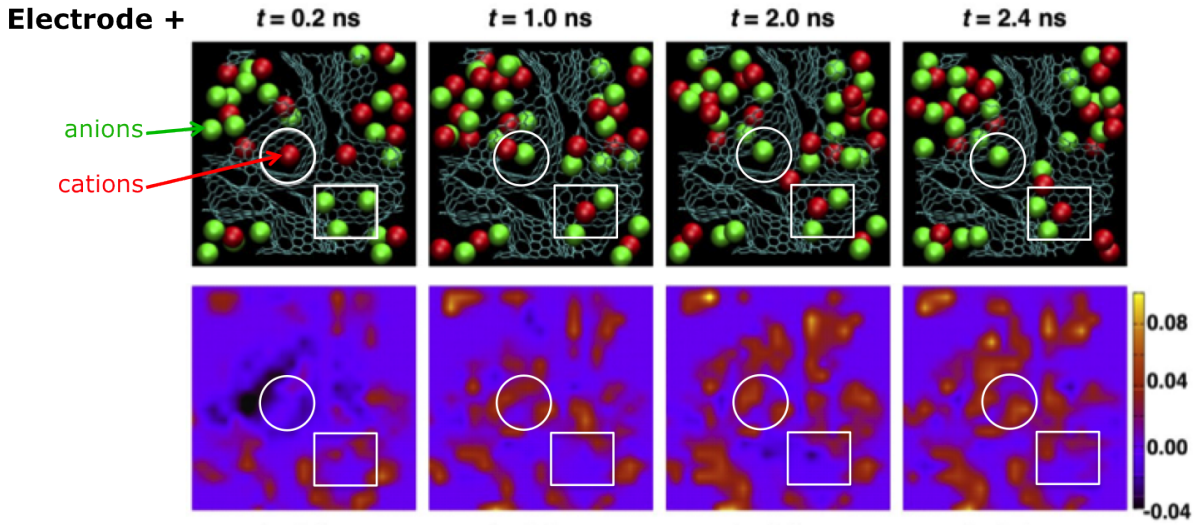


FIGURE 5.3 | Tranche d'électrode délimitée par les pointillés horizontaux (entre  $z = 20$  Å et  $z = 31$  Å) de la figure 5.2, aux quatre temps différents indiqués par les traits pointillés verticaux de la figure 5.2. Pour les quatre coupes obtenues à  $t = 0, 2, 1, 2$ , et  $2,4$  ns, on a la configuration des ions dans l'électrode et la valeur de la charge correspondante, dont l'échelle de couleur est précisée.

des pores, et une résistance, décrivant le transport dissipatif de l'électrolyte à travers les pores. Le lien entre ces modèles macroscopiques effectifs et le mécanisme microscopique sous-jacent n'est pas clairement établi.

Le choix du nombre de tranches à considérer pour le modèle de ligne à transmission est à faire pertinemment. Les tranches doivent être aussi larges que possible pour assurer une bonne représentation des zones sélectionnées, c'est-à-dire pour que les hétérogénéités dans le processus de charge soient considérées en moyenne. La charge doit augmenter sur la tranche de façon homogène. Etant donné la petite taille du système simulé, nous divisons l'électrode en deux tranches de taille égale et nous obtenons ainsi le circuit équivalent de la figure 5.4. La valeur de la résistance de l'électrolyte dans le *bulk* est notée  $R_{bulk}$ ,  $R_l$  est la résistance de chaque tranche d'électrode,  $C_1$  et  $C_2$  sont les capacités de chacune des tranches. Parmi ces quantités, la seule inconnue est  $R_l$ . Dans ce modèle de ligne à transmission à deux tranches, la charge totale de l'électrode est donnée par :

$$Q(t) = Q_{max} \left[ 1 - A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \quad (5.1)$$

Les expressions de  $Q_{max}$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  en fonction des composants du circuit électrique sont détaillées en annexe G. On détermine  $R_l$ , la valeur de la résistance de l'électrolyte dans l'électrode, par ajustement de la courbe  $Q = f(t)$  obtenue par simulation (cf. figure 5.1). Cet ajustement est réalisé en excluant les premiers 5 Å de l'électrode au niveau de  $z = 0$ ,

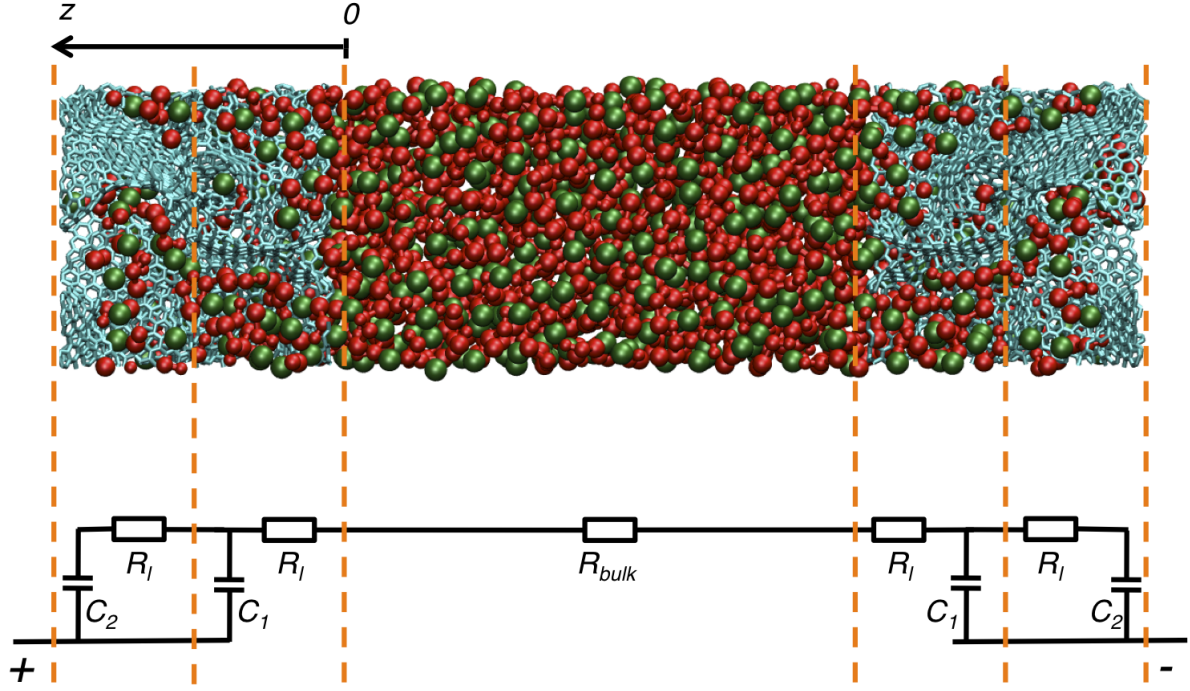


FIGURE 5.4 | Cellule de simulation pour le supercondensateur composé d'électrodes de CDC-1200 en contact avec du liquide ionique pur  $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$  et représentation du circuit électrique équivalent appliqué à nos simulations.  $R_{bulk}$  est la résistance de l'électrolyte dans le *bulk*,  $R_l$  est la résistance de l'électrolyte adsorbé dans l'électrode,  $C_1$  et  $C_2$  sont les capacités de chacune des tranches d'électrode. Le seul paramètre inconnu est  $R_l$ .

afin de limiter la prise en compte des effets d'interface.

Dans le cas présent du CDC-1200, le résultat de l'ajustement est représenté sur la figure 5.5, et nous obtenons les valeurs indiquées dans le tableau 5.1. L'accord entre le modèle de circuit équivalent et nos simulations est très bon, validant ainsi l'utilisation du modèle de ligne à transmission à deux tranches. On remarque que  $R_l$  et  $R_{bulk}$  sont du même ordre de grandeur, donc le transport des ions est peu affecté dans les nanopores, alors que plusieurs ordres de grandeur de différence pour la diffusion étaient avancés par Kondrat *et al.* [175].

Par conséquent, le circuit équivalent proposé en figure 5.4 est tout à fait adapté pour décrire le comportement du supercondensateur modélisé lors de son processus de charge, et la taille des tranches définie est adaptée : les hétérogénéités locales sont considérées en moyenne et à l'échelle de l'électrode le comportement diffusif des ions est bien pris en compte, en accord avec des résultats récents de la littérature [176].

Nous pouvons également extraire de ce modèle macroscopique effectif une estimation du temps caractéristique de charge des supercondensateurs de taille macroscopique. Dans



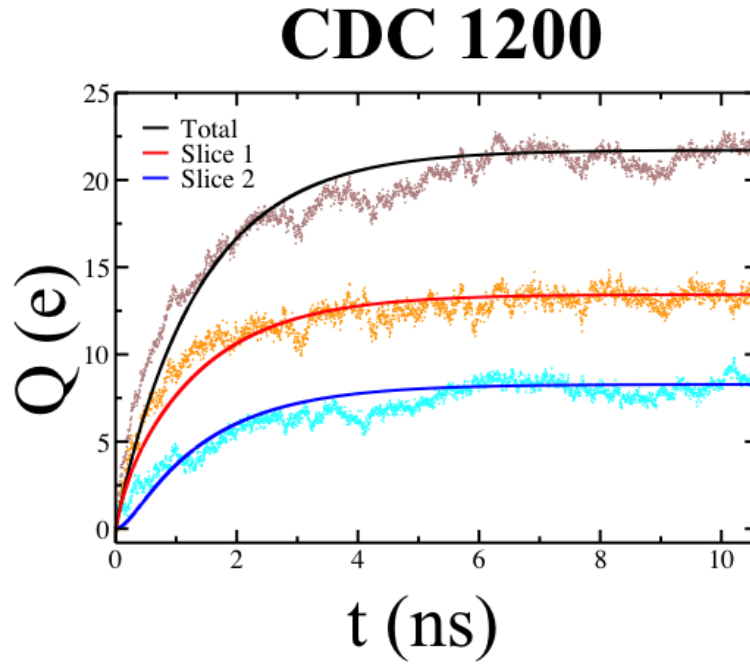


FIGURE 5.5 | Ajustement du paramètre  $R_l$ , résistance de l'électrolyte dans l'électrode, grâce à nos simulations. La charge aux temps très courts est légèrement surestimée par le modèle, mais globalement l'accord est très bon, validant ainsi l'utilisation du modèle de ligne à transmission à deux tranches. L'ajustement avec le  $R_l$  trouvé pour l'électrode totale est vérifié avec l'expression de la charge sur chacune des deux tranches donnée en annexe G. La courbe noire correspond à l'électrode totale, la tranche 1 (en rouge) est la tranche la plus profonde et la tranche 2 (en bleu) est la tranche la plus proche de l'interface.

Paramètres du circuit	CDC-1200
$R_{bulk}$ ( $10^8 \Omega$ )	1,0
$R_l$ ( $10^8 \Omega$ )	1,2
$C_1$ ( $10^{-18}$ F)	4,3
$C_2$ ( $10^{-18}$ F)	2,7

Tableau 5.1 | Paramètres du circuit équivalent pour le CDC-1200 présenté dans cette partie. La résistance de l'électrolyte dans l'électrode  $R_l = 1,2 \times 10^8 \Omega$  a été obtenue par l'ajustement montré en figure 5.5. L'obtention des valeurs des autres paramètres est détaillée en annexe G.

le modèle de ligne à transmission complet, la charge diffuse sur une épaisseur d'électrode  $l_{macro}$ , avec une échelle de temps caractéristique  $RC l_{macro}^2$ , avec  $R$  et  $C$  la résistance et la capacité par unité de longueur, respectivement. Le temps de charge peut donc être



déterminé à partir de nos simulations par l'équation :

$$\tau(l_{macro}) = R_l \times C_{tot} \times \left( \frac{l_{macro}}{l_{sim}} \right)^2 \quad (5.2)$$

avec  $C_{tot}$  donné par la capacité totale et  $l_{sim}$  l'épaisseur des électrodes dans nos simulations. Pour un supercondensateur commercial classique, la taille de l'électrode est  $l_{macro} \approx 100 \mu\text{m}$ , ce qui donne un temps caractéristique entre 0,5 et 4 secondes pour nos systèmes, selon le CDC utilisé. Ce temps est en excellent accord avec les données expérimentales [4] : pour des CDCs similaires et des électrolytes à la conductivité électrique dont l'ordre de grandeur est le même que celle du nôtre (le  $R_{bulk}$  est donc proche), des temps caractéristiques compris entre 5 et 20 secondes sont obtenus. Le modèle de type circuit équivalent utilisé nous permet donc de transposer nos systèmes aux plus grandes échelles et de tirer des conclusions sur les phénomènes de transport. Alors qu'on aurait pu croire dans un premier temps que des pores de tailles nanométriques auraient pour conséquence de réduire la puissance des supercondensateurs (donc leur temps de charge), nous avons la preuve expérimentale [4] et maintenant théorique que ce n'est pas le cas. Les résultats de cette partie ont été publiés dans [158].

### 5.1.2 | Charges et décharges

Pour le supercondensateur fait de CDC-1200 en contact avec du liquide ionique pur, nous avons simulé un cycle composé d'une première charge à la ddp de 1 V, une décharge, et une seconde charge à la ddp de 1 V. Dans cette partie, nous comparons la charge et la décharge afin de conclure sur leur mécanisme. Les décharges ont été très peu étudiées du point de vue théorique dans la littérature.

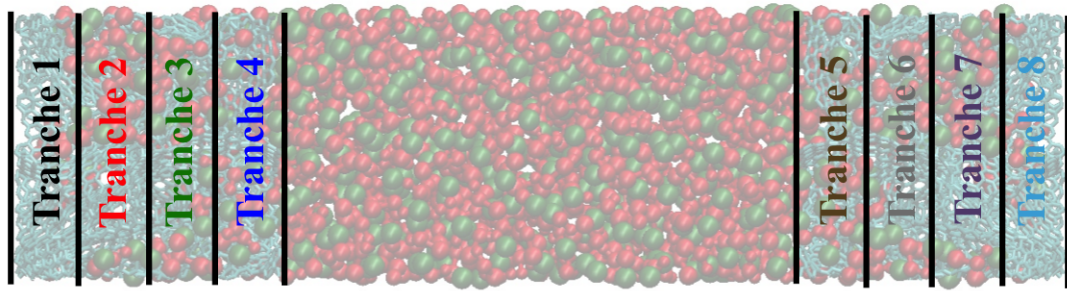


FIGURE 5.6 | Découpage des électrodes positive et négative en quatre tranches de volume identique, pour l'analyse fine du mécanisme de charge et décharge des supercondensateurs.

Dans la partie précédente, nous avons vu qu'il était possible de séparer l'électrode en tranches pour les besoins de l'utilisation d'un modèle de ligne à transmission. En figure 5.6,

nous proposons un découpage de chaque électrode en quatre tranches de même volume pour comparer la charge et la décharge. Les tranches sont numérotées par ordre croissant de gauche à droite. Pour chaque tranche, nous regardons la valeur des charges des atomes de carbone de l'électrode au cours du temps.

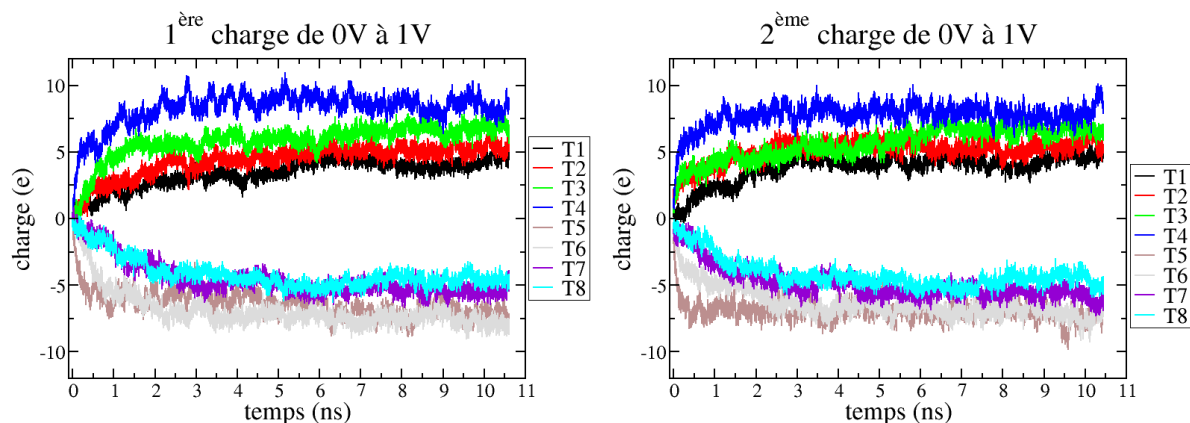


FIGURE 5.7 | Charge totale des atomes de carbone appartenant à chacune des huit tranches d'électrode définies en figure 5.6, pour la première charge (à gauche) et la seconde charge (à droite). Ces deux charges sont séparées par une décharge. Les figures de gauche et de droite sont quasiment identiques, le mécanisme de charge est donc très probablement le même. Une légère asymétrie entre électrodes positive et négative est liée à la morphologie différente des anions et des cations.

Les résultats obtenus pour la première et la seconde charge sont montrés en figure 5.7 (les deux charges sont séparées par une décharge). Il n'y a pas de différence majeure entre ces deux figures, ce qui permet de conclure que le mécanisme de charge est le même au cours de cycles charge/décharge, contrairement à ce qui est suggéré par He *et al.* dans [177] : par des simulations où des cycles charge-décharge sont réalisés, les auteurs montrent que la première charge n'est pas identique aux charges suivantes, en présentant des résultats de charges totales et de densités ioniques. Les simulations de He *et al.* ont été menées à des vitesses de balayage très élevées (5 V/ns), où les états finaux des processus de charge et de décharge ne correspondent peut-être pas à des états stationnaires.

En figure 5.7, nous constatons à nouveau que la charge pénètre progressivement dans l'électrode à partir de l'interface, comme démontré dans la partie précédente : la courbe bleue augmente plus vite que la courbe verte, et ainsi de suite. Nous remarquons également qu'à la fin de la simulation, après une dizaine de nanosecondes, la valeur de la charge n'est pas la même dans toutes les tranches. Ceci est lié au fait que l'état stationnaire atteint à la fin de nos simulations n'est peut-être pas un véritable état d'équilibre. Si nous laissons évoluer le système encore très longtemps, nous pourrions nous attendre à avoir une charge répartie de façon homogène sur toute l'électrode. Il est important

de noter que dans tous les carbones CDCs de nos simulations, les pores sont interconnectés et il n'y a pas de tranche d'électrode complètement inaccessible aux ions. Nous retrouvons la même allure de ces courbes de charge par tranche pour les trois CDCs étudiés. Enfin, nous remarquons une légère asymétrie entre les valeurs des charges sur les tranches de l'électrode de gauche et les tranches de l'électrode de droite. Ceci est lié au fait que cations et anions n'ont pas la même morphologie. Le comportement de charge par l'interface est de toute façon présent quelle que soit la polarisation de l'électrode.

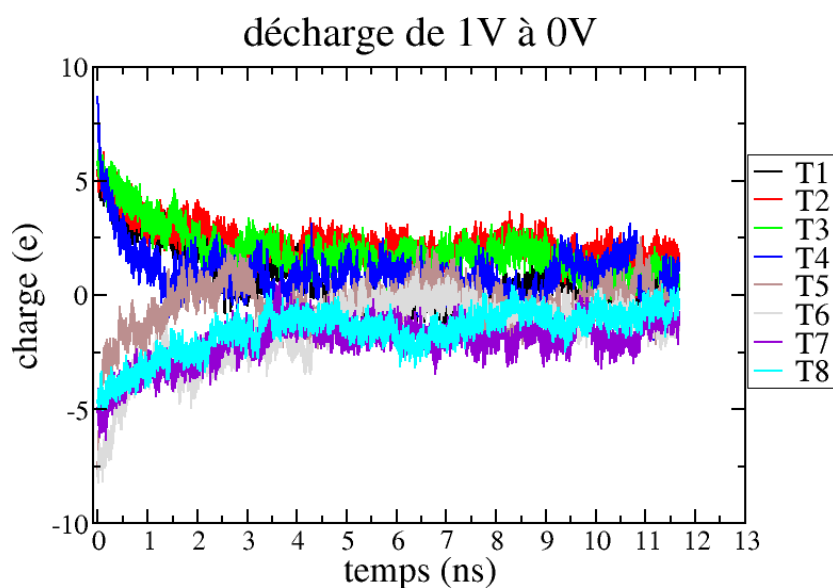


FIGURE 5.8 | Charge totale des atomes de carbone appartenant à chacune des huit tranches d'électrode définies en figure 5.6, pour la simulation d'un processus de décharge. La décharge, à l'instar de la charge, est initiée par l'interface.

Les résultats pour l'analyse par tranches de la décharge sont présentés en figure 5.8. Comme toutes les tranches atteignent à l'issue de la simulation une valeur proche de 0 e, il est moins évident d'identifier un comportement qu'avec les courbes de charge. Nous remarquons cependant que la courbe bleue (T4) et la courbe marron clair (T5), correspondant aux interfaces, respectivement décroissent et croissent très rapidement. La décharge, à l'instar de la charge, est donc initiée par l'interface. À nouveau, nous notons une petite dissymétrie entre électrodes positive et négative liée à la différence de morphologie entre anions et cations.

Afin de comparer le comportement dynamique des charges sur les tranches lors de la charge et de la décharge, nous sommes tranche à tranche les valeurs des charges sur les atomes de carbone de l'électrode positive lors des processus de charge et de décharge. Cette méthode nous permet de comparer les cinétiques des phénomènes en s'affranchissant

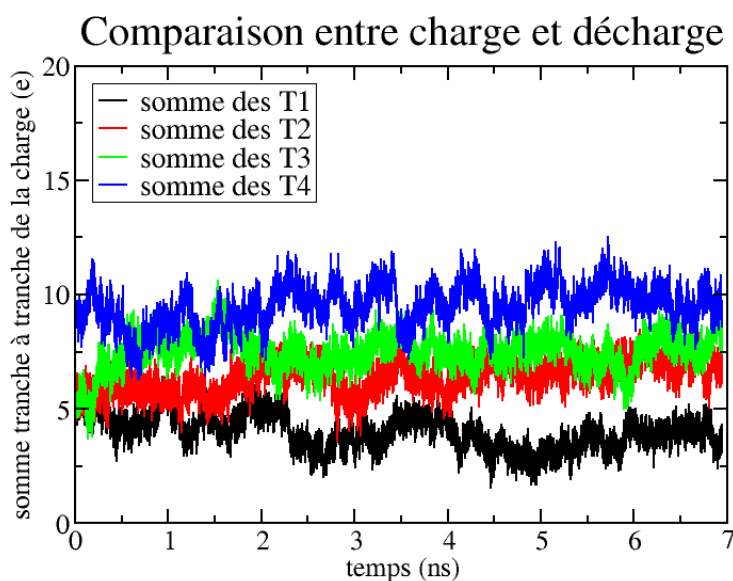


FIGURE 5.9 | Somme tranchée à tranchée des valeurs des charges sur les atomes de carbone de l'électrode positive lors des processus de charge et de décharge. Les quatre courbes obtenues sont globalement constantes, ce qui indique que les processus de charge et de décharge sont symétriques.

du choix d'une fonction mathématique. Les résultats sont présentés en figure 5.9. Les quatre courbes obtenues sont globalement constantes, ce qui indique que les processus de charge et de décharge sont tout à fait symétriques, et se produisent à la même vitesse, avec le même mécanisme où toute modification commence à l'interface.

### 5.1.3 | Nombres d'ions dans les électrodes

L'évolution de la charge sur les électrodes se produit de façon opposée à la valeur absolue de la différence  $\mathbf{C} - \mathbf{A}$  entre cations et anions présents dans les électrodes. Dans un premier temps, nous regardons les nombres d'ions à l'état initial et à l'état final (cf. tableaux de la figure 5.10). Un état de charge nulle est caractérisé par une différence d'espèces chargées  $\mathbf{C} - \mathbf{A}$  proche de 0 (valeurs 1, -2, -4 et 4). À l'inverse, un état chargé est caractérisé par une grande différence entre nombre d'anions et de cations (valeurs autour de 35). L'état final de la décharge n'est pas exactement identique à l'état initial de la charge, puisque ce dernier a été obtenu par la méthode des charges constantes (cf. chapitre 3). Il est intéressant de constater que les états finaux des deux charges sont quasiment identiques en termes de nombre d'ions, alors que les états initiaux ont été obtenus par deux méthodologies différentes (charges constantes ou potentiel constant). Ceci montre que nos simulations sont suffisamment longues pour l'obtention d'un état

stationnaire à la ddp de 1 V, indépendant de l'état initial.

La somme des anions et des cations présents dans l'électrode varie relativement peu entre l'état initial et l'état final (compte tenu du fait que l'écart type est d'environ 5), confirmant le mécanisme d'échange d'ions entre l'électrode et le *bulk* qui avait déjà été mis en évidence [6]. Ceci est particulièrement vrai pour l'électrode négative, qui est la plus « contrainte » des deux électrodes, puisqu'elle attire majoritairement les cations, moins mobiles que les anions, comme démontré ci-après.

Lors de la charge, le nombre de contre-ions augmente de 20 à 35% pour les anions, de 10 à 20% pour les cations et le nombre de co-ions diminue d'environ 20% pour les anions, et d'un peu moins de 10% pour les cations. Les cations sont donc moins mobiles que les anions, en accord avec leur géométrie plus complexe et leur taille supérieure. Symétriquement, pour la décharge, nous observons des plus grandes variations pour les anions (de 20 à 25%) que pour les cations (un peu plus de 10%).

de 0V* à 1V		Elec +		Elec -	
		Ei	Ef	Ei	Ef
CDC 1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	92	125	94	77
	C	93	87	92	111
	C-A	1	-38	-2	34
	C+A	185	212	186	188

de 1V à 0V		Elec +		Elec -	
		Ei	Ef	Ei	Ef
CDC 1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	125	102	77	92
	C	87	98	111	96
	C-A	-38	-4	34	4
	C+A	212	200	188	188

de 0V à 1V		Elec +		Elec -	
		Ei	Ef	Ei	Ef
CDC 1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	102	120	92	75
	C	98	87	96	107
	C-A	-4	-33	4	32
	C+A	200	207	188	182

FIGURE 5.10 | Nombres d'ions (A : anions ; C : cations), ainsi que leur différence et leur somme, dans les électrodes positive et négative, à l'état initial de la simulation (état déchargé à 0 V ou état chargé à 1 V) et à l'état final (état chargé à 1 V ou état déchargé à 0 V). Une moyenne a été réalisée sur la première ou dernière picoseconde de simulation. L'étoile indique que l'état initial de la première charge a été obtenu par la méthode des charges constantes. L'écart type pour les nombres d'ions est d'environ 5.

À partir des nombres d'ions, regarder l'évolution des volumes occupés par les ions dans l'électrode en fonction du temps permet également de confirmer le mécanisme d'échange d'ions entre les électrodes et le *bulk* lors de la charge et de la décharge. Le volume ionique est le pourcentage de volume occupé par les ions (volume calculé à partir de l'estimation du volume des espèces du modèle à gros grains, cf. partie 3.1.2 du chapitre 3) dans l'électrode. La figure 5.11 montre que le volume total d'ions dans les électrodes varie peu lors de l'étape de charge (courbes noire et cyan). On a une différence de seulement deux points du

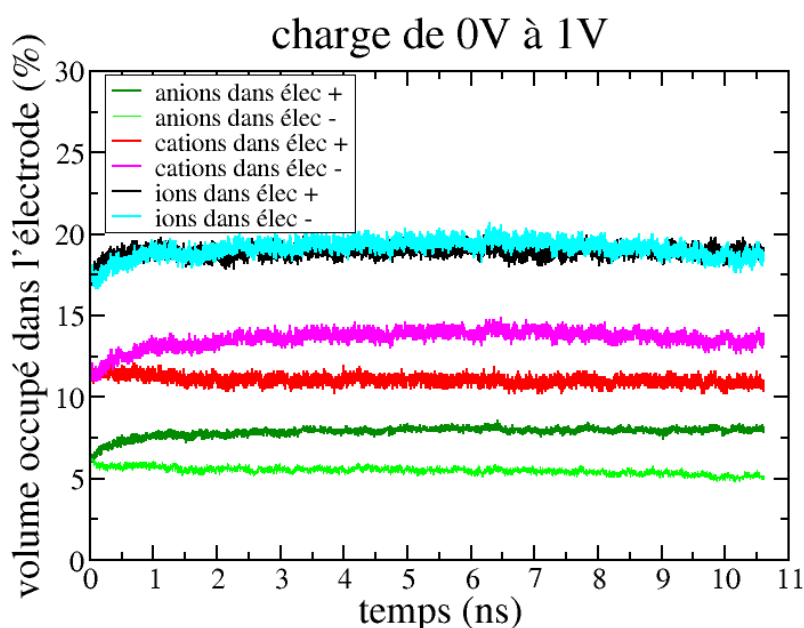


FIGURE 5.11 | Évolution des volumes occupés par les anions et les cations dans les électrodes positive et négative. Le volume total d'ions dans les électrodes varie peu lors de l'étape de charge (courbes noire et cyan).

pourcentage de volume occupé par les ions entre l'état initial et l'état final. Si ce volume occupé semble faible, il faut le considérer en regard du fait que dans le *bulk*, « seul » 46% du volume total du *bulk* est occupé par les ions.

L'évolution au cours du temps des nombres d'ions pour les électrodes positive et négative, dans le cas de la première charge à 1 V, est montrée en figure 5.12. Ici, l'entrée des contre-ions est relativement importante par rapport à la sortie des co-ions, mais ce résultat n'est pas généralisable à tous les processus simulés sur les différents supercondensateurs. Le résultat général est que les nombres d'ions varient majoritairement dans les premières centaines de picosecondes de simulation. Comme pour les courbes de charge présentées dans la partie précédente, nous observons deux régimes : un premier régime pendant la première nanoseconde où les réorganisations majeures occasionnées par la perturbation en potentiel ont lieu et un second régime, où l'évolution des ions et donc des charges est plus lente.

Une autre façon d'observer ces deux régimes est présentée en figure 5.13. Les configurations issues de la simulation à trois temps différents sont montrées :  $t = 0, 1$  et 10 ns. Les électrodes de carbone ont été cachées, pour des raisons de clarté. À l'état initial, à la ddp de 0 V, des ions sont déjà présents dans les électrodes, comme démontré précédemment [6]. À  $t = 1$  ns, le nombre d'ions dans l'électrode a beaucoup évolué. L'électrode de gauche

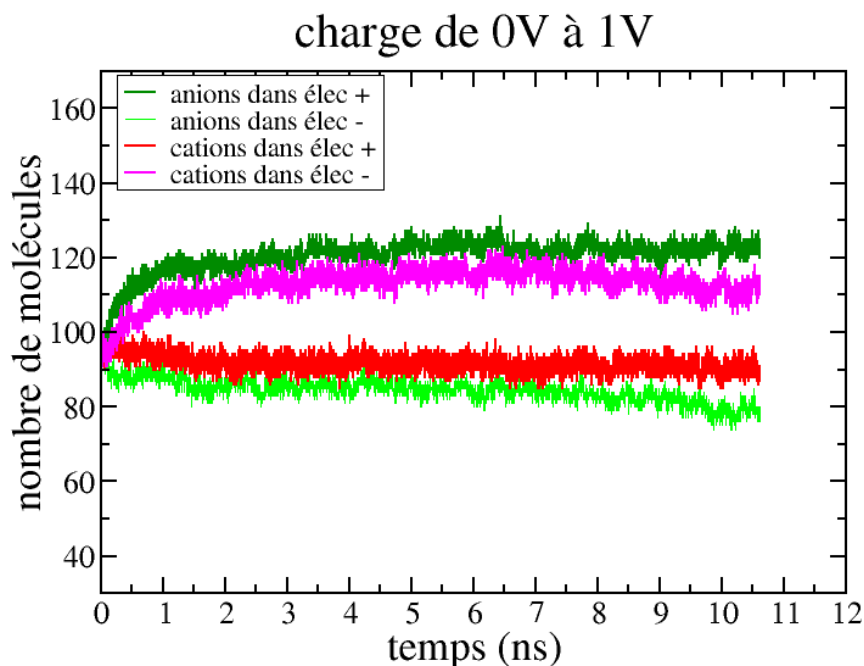


FIGURE 5.12 | Évolution du nombre d'anions et de cations dans les électrodes positive et négative. Les nombres d'ions varient majoritairement dans les premières centaines de picosecondes de simulation.

contient davantage d'anions (en vert) qu'à 0 V et l'électrode de droite contient davantage de cations (en rouge) qu'à 0 V. Nous pouvons même aller plus loin en remarquant que à 1 ns, quasiment tous les contre-ions sont présents dans l'électrode. Par la suite, entre 1 ns et la fin de la simulation, le nombre de co-ions continue de diminuer. Nous identifions donc le mécanisme suivant : ce sont d'abord les contre-ions qui rejoignent l'électrode, puis les co-ions sont expulsés plus lentement après environ 1 ns de simulation. Nous retrouvons ce résultat pour le CDC-950, dont la structure est différente de celle du CDC-1200, mais qui se charge avec la même cinétique (cf. partie 4.2 de ce chapitre). En conclusion, nous observons pour les nombres d'ions comme pour la charge deux régimes, et l'évolution des nombres d'ions se fait avec des temps caractéristiques des mêmes ordres de grandeur que ceux de la charge.

#### 5.1.4 | Profils de densité

Après avoir présenté des analyses globales à l'échelle de l'électrode, il est possible de réaliser des analyses plus fines, à l'échelle des pores.



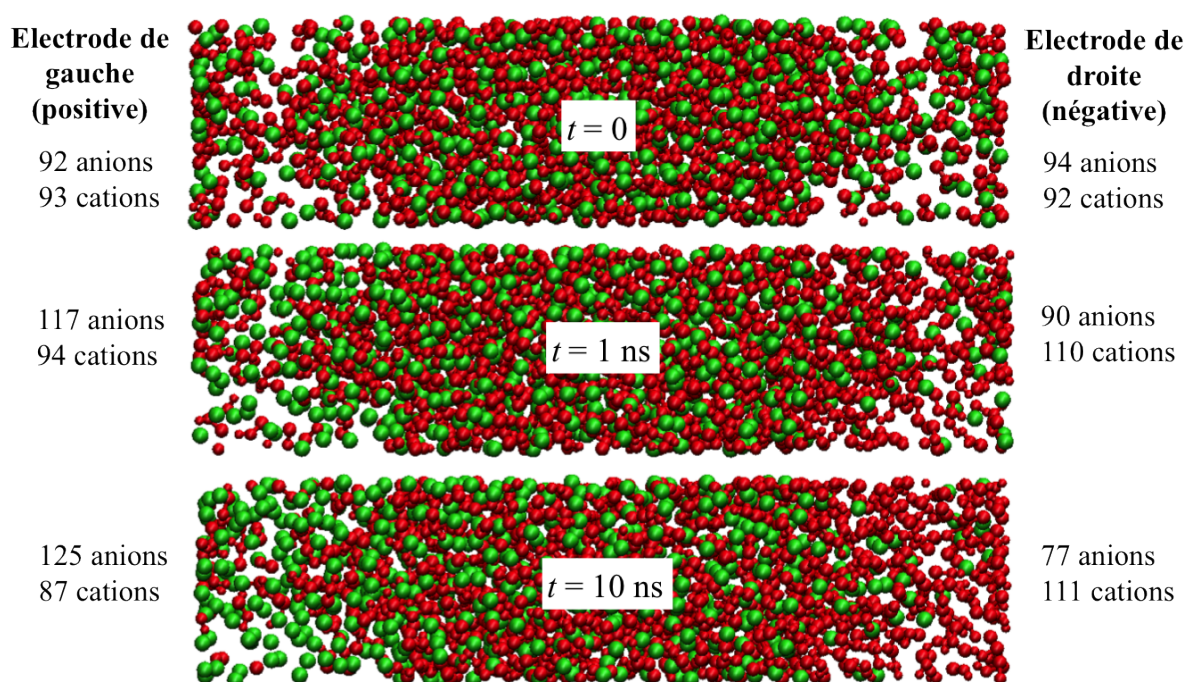


FIGURE 5.13 | Observation de deux régimes lors du processus de charge à la ddp de 1 V. L'électrode a été cachée pour faciliter la visualisation, les anions sont en vert et les cations en rouge. Dès  $t = 1 \text{ ns}$ , l'électrode contient presque le nombre d'anions et de cations qu'elle aura jusqu'à la fin de la simulation.

Il est aisé de calculer des densités d'ions à proximité d'une surface plane [15]. Dans le cas des surfaces irrégulières des CDCs, ce calcul est beaucoup plus délicat. Une surface locale accessible est définie : une sphère « sonde » d'argon balaye l'électrode selon une grille. Expérimentalement, c'est également l'argon qui est utilisé pour mesurer les surfaces spécifiques des matériaux poreux [84]. Comme représenté en figure 3.3 du chapitre 3, la sphère sonde permet d'identifier deux surfaces : la surface dite de Connolly [120, 178, 179] définie par la ligne de contact entre les rayons des carbones de surface et de la sphère sonde, et la surface dite accessible définie par le centre de la sphère sonde. Localement, les deux surfaces sont parallèles. Cette méthode ne permet pas de distinguer les surfaces accessibles aux ions des surfaces inaccessibles (pores fermés). Les pores fermés n'étant pas majoritaires, ne pas les distinguer revient à ajouter un décalage minime sur la distance des ions à la surface de carbone, qui ne sera pas commentée dans sa valeur absolue dans la suite de ce travail. De plus, les conclusions que nous tirons de cette analyse sont mises en regard avec des calculs de volume poreux occupé ou de cartographies d'électrode selon les zones effectivement occupées par les ions, ce qui permet de dépasser la limitation de la surface accessible de Connolly.

En figure 5.14 sont tracées les densités d'anions et de cations en fonction de la distance à la surface des atomes de carbone. Si l'on prête attention aux échelles en ordonnées, on



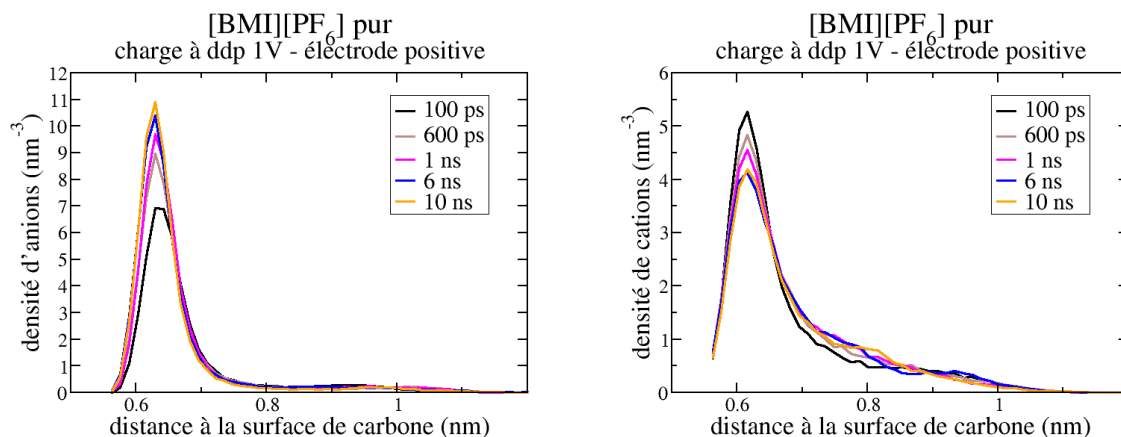


FIGURE 5.14 | Les densités d'anions (à gauche) et de cations (à droite) dans l'électrode positive sont représentées en fonction de la distance à la surface de carbone. Chaque courbe a été obtenue en réalisant une moyenne sur 100 picosecondes. Par exemple, la courbe noire correspond donc à une moyenne sur toutes les courbes de densité obtenues entre 0 et 100 picosecondes. La courbe de densité calculée à 0 picoseconde n'est pas représentée puisqu'elle n'est statistiquement pas significative.

s'aperçoit tout d'abord que les contre-ions sont présents en quantité plus importante que les co-ions, en accord avec la polarisation de l'électrode. Au cours du temps, la densité de contre-ions (respectivement de co-ions) augmente (respectivement diminue) en conservant la même distance au carbone. Les maxima de densité des contre-ions et des co-ions sont situés environ à la même distance au carbone (le cation semble en moyenne dans certains cas pouvoir s'approcher davantage que l'anion, comme trouvé précédemment [6], mais il est possible que cela soit un artéfact du modèle à gros grains, le cation étant de forme différente de l'anion. Nous pouvons également regarder la vitesse à laquelle évolue le pic de densité. Les plus grands changements ont lieu pendant la première nanoseconde, comme nous l'avons remarqué avec les nombres d'ions. En fin de simulation, à partir d'environ 6 nanosecondes, l'évolution du pic de densité est très peu importante ou inexistante. À nouveau, nous retrouvons donc les deux régimes pour la réorganisation, l'un très rapide, l'autre plus lent. Le même comportement est obtenu pour l'électrode négative, pour laquelle les résultats sont montrés en figure 5.15. Enfin, l'analyse des distances des ions aux carbones lors du processus de décharge (non présentée ici) montre à nouveau que les processus de charge et de décharge sont symétriques.

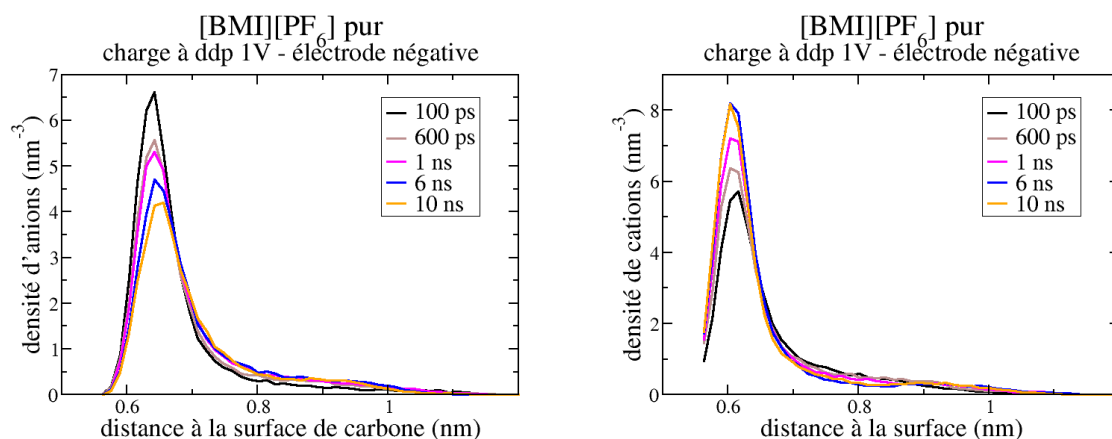


FIGURE 5.15 | Les densités d'anions (à gauche) et de cations (à droite) dans l'électrode négative sont représentées en fonction de la distance à la surface de carbone. Les courbes ont été obtenues en réalisant une moyenne sur 100 picosecondes. Par exemple, la courbe noire correspond donc à une moyenne sur toutes les courbes de densité obtenues entre 0 et 100 picosecondes. La courbe de densité calculée à 0 picoseconde n'est pas représentée puisqu'elle n'est statistiquement pas significative.

## 5.2 | Effet de la structure de l'électrode de carbone

Après avoir étudié de manière exhaustive les processus de charge et de décharge dans le supercondensateur composé d'électrodes de CDC-1200 en contact avec du liquide ionique pur, nous étudions dans cette partie les processus dynamiques dans les trois différents CDCs simulés afin de conclure sur l'effet de la structure de l'électrode. Nous rappelons que d'après les données de Palmer *et al.* [109], ces carbones ont environ la même surface spécifique et diffèrent notamment par leur taille de pores moyenne (voir partie 3.1.1 du chapitre 3).

### 5.2.1 | Évolution de la charge sur l'électrode

Comme dans la partie précédente, il est possible de regarder l'évolution des charges des atomes de carbone de l'électrode positive (l'électrode négative donne des résultats exactement opposés) pour les trois CDCs (cf. figure 5.16). Les charges totales augmentent lors du processus de charge. Pour les trois carbones nous observons les deux régimes de charge : une première augmentation très rapide, puis une seconde augmentation plus lente. En comparant les carbones entre eux, nous nous apercevons que le CDC-1200 et le CDC-950 ont un comportement très similaire, ils se chargent pratiquement simultanément. Pour rappel, les CDCs 1200 et 950 ont la même taille de pores moyenne de 9 Å, mais le

CDC-950 possède en son centre un pore très large. À l'échelle de l'électrode donc, il n'y a pas d'effet de la structure de l'électrode sur la charge. Le CDC-800 est beaucoup plus lent à charger que les deux autres CDCs : à 16 ns de simulation, la valeur de charge de l'état stationnaire des autres carbones n'est toujours pas atteinte. Il n'y a pas non plus de valeur plateau aussi nette que pour les CDCs 1200 et 950, ce qui laisse penser que l'état stationnaire n'est pas encore atteint pour le CDC-800. Ce dernier est donc bien moins efficace pour le processus de charge. Rappelons que ce CDC a une taille de pores moyenne de 7.5 Å. La taille des pores influe donc sur la dynamique de charge. S'il faut donc avoir des pores de tailles nanométriques pour avoir de grandes performances en termes de capacité [4], et si les nanopores ne réduisent pas la puissance des supercondensateurs (cf. première partie de ce chapitre), avoir des pores de taille vraiment trop petite (ici 7.5 Å) est néfaste pour l'efficacité du stockage de charge.

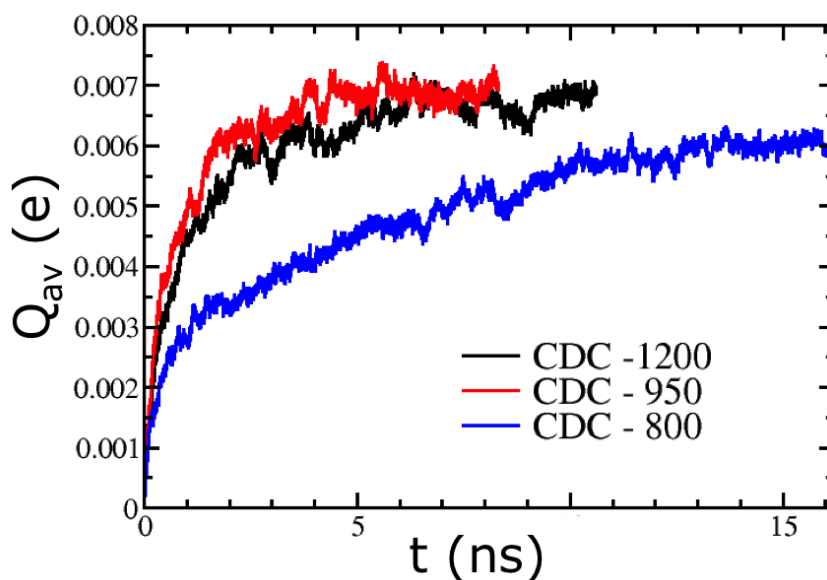


FIGURE 5.16 | Évolution de la charge moyenne sur chaque atome de carbone en fonction du temps, pour les trois structures de carbone étudiées : le CDC-1200 (noir), le CDC-950 (rouge), et le CDC-800 (bleu). Pour permettre la comparaison entre les différents carbones, c'est la charge totale sur l'électrode divisée par le nombre de carbones de l'électrode qui est montrée. Le CDC-1200 et le CDC-950 ont un comportement très similaire, ils se chargent pratiquement simultanément. Le CDC-800 quant à lui, est beaucoup plus lent à charger.

Nous pouvons également analyser la charge en fonction de la profondeur  $z$  dans l'électrode et au cours du temps, comme précédemment. Les résultats sont présentés en figure 5.17. Cette fois, il est possible de voir une différence entre les CDCs 1200 et 950. Ces deux structures ont une charge qui est importante (couleur jaune orangé) à l'interface tout au long du temps de simulation. La présence du large pore du CDC-950 est bien visible : il est centré autour de  $z = 25$  Å. Ce pore agit comme un réservoir de type *bulk* et les charges à ses abords sont importantes. À partir de  $t = 2$  ns, la zone située autour

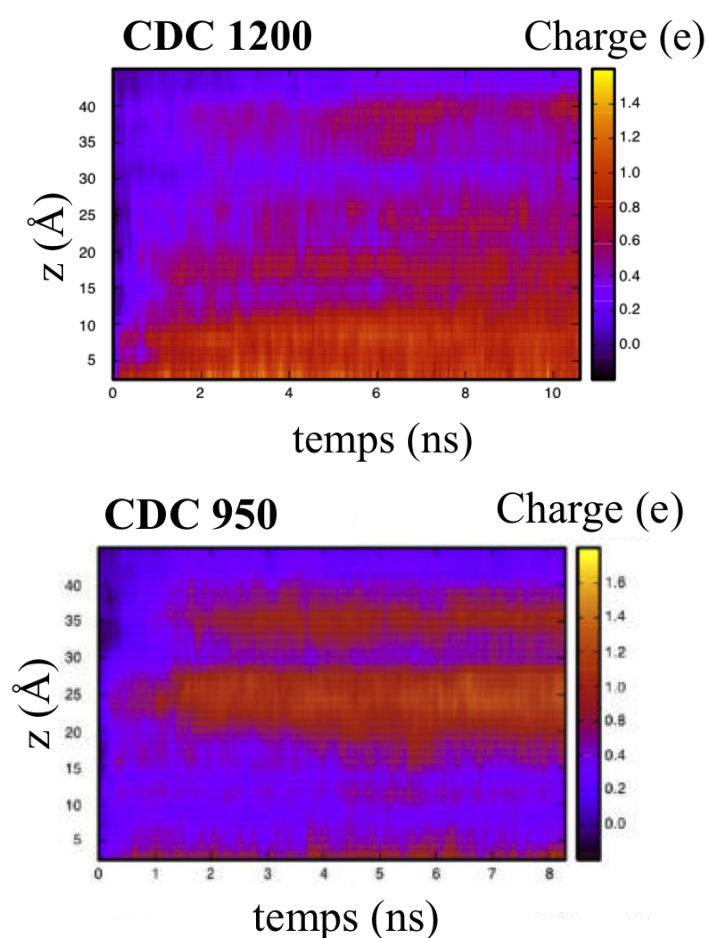


FIGURE 5.17 | Évolution de la charge totale des atomes de carbone de l'électrode de CDC en fonction du temps et de la profondeur  $z$ . Observer la charge en trois dimensions permet de faire la différence entre les CDCs 1200 et 950. La présence du large pore du CDC-950 est bien visible : il est centré autour de  $z = 25$  Å. Ce pore agit comme un réservoir de type *bulk* et les charges à ses abords sont importantes.

de  $z = 35$  Å commence à se charger, en accord avec l'argument de la charge progressive depuis l'interface vers le fond de l'électrode mis en évidence dans la première partie. En conclusion, des charges réparties très différemment dans les électrodes des CDCs 1200 et 950 peuvent donner une allure similaire de la courbe d'évolution de la charge totale (cf. figure 5.16). La taille de pores moyenne du matériau est donc être un bon critère pour conclure sur le caractère efficace ou non de la charge.

Analyser la charge en fonction de la profondeur sur le CDC permet de confirmer l'autre aspect de la dynamique de charge mis en évidence dans la partie précédente : il peut y avoir des hétérogénéités dans le processus de charge avec des zones éloignées de l'interface qui se chargent avant d'autres zones plus proches de cette dernière. Par exemple, en figure 5.18, nous observons que la zone autour de  $z = 40$  Å se charge plus rapidement que la zone située autour de  $20$  Å. Nous pouvons proposer deux explications à cela : soit la

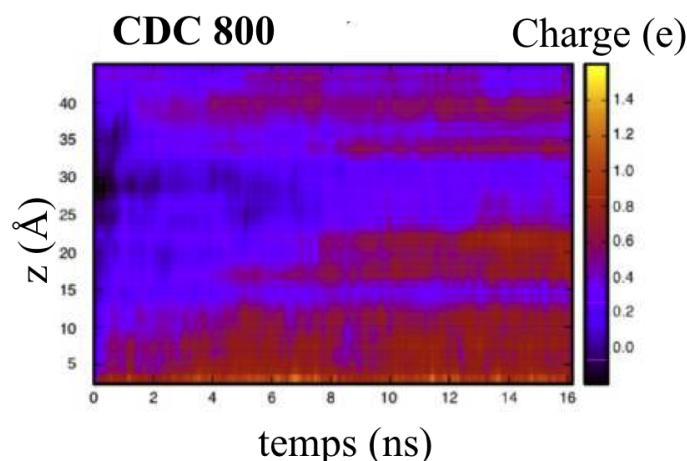


FIGURE 5.18 | Évolution de la charge totale des atomes de carbone de l'électrode de CDC-800 en fonction du temps et de la profondeur  $z$ . Le caractère hétérogène que peut adopter le mécanisme du processus de charge est bien visible pour le CDC-950 : la zone autour de  $z = 40$  Å se charge plus rapidement que la zone située autour de 20 Å.

zone autour de  $z = 40$  Å est initialement (à  $t=0$ , à la ddp de 0 V) « mouillée » par des contre-ions, soit un pore de taille assez importante est présent en  $z = 40$  Å et joue le rôle de réservoir, à l'instar de ce qui se passe avec le très grand pore du CDC-950.

### 5.2.2 | Nombres d'ions et volumes occupés

À nouveau, il est possible de décompter les nombres d'ions présents dans l'électrode au cours du temps. Les nombres d'ions dans les électrodes positive et négative, à l'état initial et à l'état final, pour des simulations du processus de charge sur les CDCs 1200, 950 et 800, sont présentés en figure 5.19. Les états initiaux d'une structure à l'autre sont assez différents, alors qu'ils correspondent tous à la ddp de 0 V, ce qui prouve que plusieurs configurations peuvent conduire à la même situation de charge. Comme écrit précédemment, c'est la différence  $\mathbf{C} - \mathbf{A}$  qui est liée à l'état de charge. Pour tous les CDCs, cette différence est proche de zéro à l'état initial. En ce qui concerne les structures de CDCs 1200 et 950, la somme  $\mathbf{C} + \mathbf{A}$  est similaire dans les états finaux, en lien avec les résultats de la figure 5.16. Nous remarquons que pour le CDC-800, la somme  $\mathbf{C} + \mathbf{A}$  est plus faible à l'état final que dans les autres structures de CDCs. Le nombre d'ions est donc aussi en partie lié à la charge totale sur l'électrode : un nombre d'ions plus faible donnera éventuellement une charge moins importante. Il est possible de faire une autre remarque intéressante : dans la partie précédente, nous suggérions que l'électrode négative était la plus contrainte en termes de gêne stérique puisque qu'elle accueille majoritairement des cations, à la structure plus complexe que les anions dans le modèle à gros grains que nous utilisons. À l'état final, pour les CDCs 1200 et 800, aux distributions de tailles

de 0V* à 1V		Elec +		Elec -	
		Ei	Ef	Ei	Ef
<b>CDC 1200 / [BMI][PF<sub>6</sub>]</b>	<b>A</b>	92	125	94	77
	<b>C</b>	93	87	92	111
	<b>C-A</b>	1	-38	-2	34
	<b>C+A</b>	185	212	186	188
<b>CDC 950 / [BMI][PF<sub>6</sub>]</b>	<b>A</b>	102	119	93	85
	<b>C</b>	100	90	94	117
	<b>C-A</b>	-2	-29	1	32
	<b>C+A</b>	202	209	187	202
<b>CDC 800 / [BMI][PF<sub>6</sub>]</b>	<b>A</b>	80	98	76	60
	<b>C</b>	82	69	73	85
	<b>C-A</b>	2	-29	-3	25
	<b>C+A</b>	162	167	149	145

FIGURE 5.19 | Nombres d'ions dans les électrodes positive et négative, à l'état initial et à l'état final des simulations du processus de charge sur les CDCs 1200, 950 et 800. L'étoile indique que l'état initial de la première charge a été obtenu par la méthode des charges constantes. L'écart type pour les nombres d'ions est d'environ 5.

de pores relativement homogènes, cette électrode négative a donc moins d'ions en son sein que l'électrode positive. Pour le CDC-950, qui possède un très grand pore pouvant jouer le rôle d'un réservoir de type *bulk*, les nombres d'ions à l'issue de la simulation sont quasiment identiques dans les électrodes positive et négative, ce qui prouve qu'il y a moins de gêne stérique dans ce carbone que dans les autres carbones. La différence entre anions et cations pour ce carbone est relativement peu prononcée, ce qui suggère que les résultats obtenus par l'étude de ce carbone en contact avec ce liquide ionique sont généralisables à d'autres liquides ioniques aux ions de volume global similaire à ceux que nous étudions.

À partir du décompte des nombres d'ions présents dans l'électrode, comme précédemment, nous calculons le volume poreux occupé par les ions. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.3. Ils correspondent au volume poreux occupé par les ions dans l'électrode positive; la moyenne est réalisée sur les 500 dernières picosecondes des simulations du processus de charge à la ddp de 1 V. Ils sont similaires dans l'électrode négative. Les CDCs 1200 et 950, qui ont la même taille de pores moyenne, ont sensiblement le même volume poreux accessible à 1 V. Le carbone 800 se distingue à nouveau par un volume poreux accessible aux ions plus faible, ce qui est lié à sa taille de pores moyenne plus faible.

Type de CDC	Volume poreux occupé (%)
CDC-1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	19.0
CDC-800 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	19.3
CDC-800 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	14.9

Tableau 5.2 | Volume poreux occupé par les ions dans l'électrode positive. La moyenne est réalisée sur les 500 dernières picosecondes des simulations du processus de charge à la ddp de 1 V. Le carbone 800 se distingue par un volume poreux accessible aux ions plus faible, ce qui est lié à sa taille de pores moyenne plus faible.

Le lien réalisé entre les échelles microscopiques de nos simulations et les échelles macroscopiques du laboratoire par le biais du modèle de ligne à transmission montre que nos modèles de supercondensateurs sont bien adaptés pour simuler la réalité. À partir de là, d'autres conclusions peuvent être avancées : les charges et les décharges sont des processus symétriques qui ont lieu avec la même cinétique, et il y a deux régimes de réponse, un premier très rapide, et un second plus lent. Enfin, la comparaison des différentes structures de CDCs étudiées permet de conclure sur l'importance de la taille de pore moyenne. Même si des pores de taille nanométrique permettent d'obtenir de grandes capacités [4], des pores trop petits comme ceux du CDC-800 perturbent la dynamique de charge. En outre, la comparaison des structures de CDC-1200 et de CDC-950 indique qu'il y a peu d'effet des grands pores formant des zones de type « bulk » dans l'électrode : c'est davantage la taille de pore moyenne qui importe.

## Chapitre 6

# Effets de la ddp et du solvant sur la dynamique

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Effet de la valeur de la ddp</b>	<b>108</b>
6.1.1	Évolution de la charge sur l'électrode	108
6.1.2	Nombres d'ions dans les électrodes	109
6.1.3	Profils de densité	111
6.1.4	Sites préférentiels de confinement	114
6.1.5	Déplacements des ions	117
<b>6.2</b>	<b>Effet de la présence de solvant</b>	<b>118</b>
6.2.1	Évolution de la charge sur l'électrode	118
6.2.2	Nombres d'ions dans les électrodes	119
6.2.3	Profils de densité	121
6.2.4	Déplacements des ions	122
6.2.5	Sites préférentiels de confinement	124
6.2.6	Solvatation et désolvatation	125

---



Dans ce chapitre, nous étudions dans deux parties distinctes l'influence de la valeur de la ddp et de la présence de solvant sur les processus de charge et de décharge des supercondensateurs. Tout comme au chapitre précédent, nous cherchons à identifier des mécanismes à l'échelle moléculaire. La méthodologie est la même que pour les simulations présentées dans le chapitre 5 : une certaine valeur de ddp est soudainement appliquée aux supercondensateurs et nous observons leur réponse.

## 6.1 | Effet de la valeur de la ddp

Nous étudions dans cette partie l'effet de la ddp sur la dynamique de charge. Au chapitre précédent, nous avons étudié les CDCs soumis à la ddp de 1 V. Dans cette partie, nous présentons principalement les résultats obtenus pour le CDC-1200 soumis à des ddp plus élevées de 2 V et 4 V. Nous choisissons de montrer ce CDC comme exemple car il a une taille de pore moyenne qui n'est pas trop petite pour le liquide ionique étudié, comme c'est le cas du CDC-800 (cf. figure 5.16 du chapitre 5) et, comparé au CDC-950, il a une distribution des tailles de pores plus homogène. Quand cela se justifie, nous montrons également les résultats pour les CDCs 950 et 800.

### 6.1.1 | Évolution de la charge sur l'électrode

L'analyse de l'évolution de la charge sur les atomes de carbone de l'électrode positive de CDC-1200 en contact avec le liquide ionique pur [BMI][PF<sub>6</sub>] pour les trois différentes ddp est présentée en figure 6.1. Une ddp plus élevée permet d'obtenir une charge plus importante et la valeur plateau témoignant d'un état stationnaire est atteinte plus rapidement. En outre, pour les trois ddp, on retrouve le même schéma que celui mis en évidence au chapitre précédent pour le processus de charge : on a une charge très rapide aux temps courts puis une charge plus lente jusqu'à l'état stationnaire.

ddp appliquée	$Q_{max}$ (e)	$\tau$ (ps)
1 V	23.9	967
2 V	44.1	619
4 V	77.1	275

Tableau 6.1 | Valeurs des constantes quand les courbes d'évolution de la charge sur les atomes de carbone de l'électrode positive sont ajustées par une fonction monoexponentielle d'expression générale  $Q(t) = Q_{max} \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$ .

Au chapitre précédent, nous avons montré que l'évolution de la charge sur les électrodes était correctement décrite par une fonction bi-exponentielle. Dans ce chapitre, avec l'objectif de comparer des temps caractéristiques pour différents phénomènes, nous

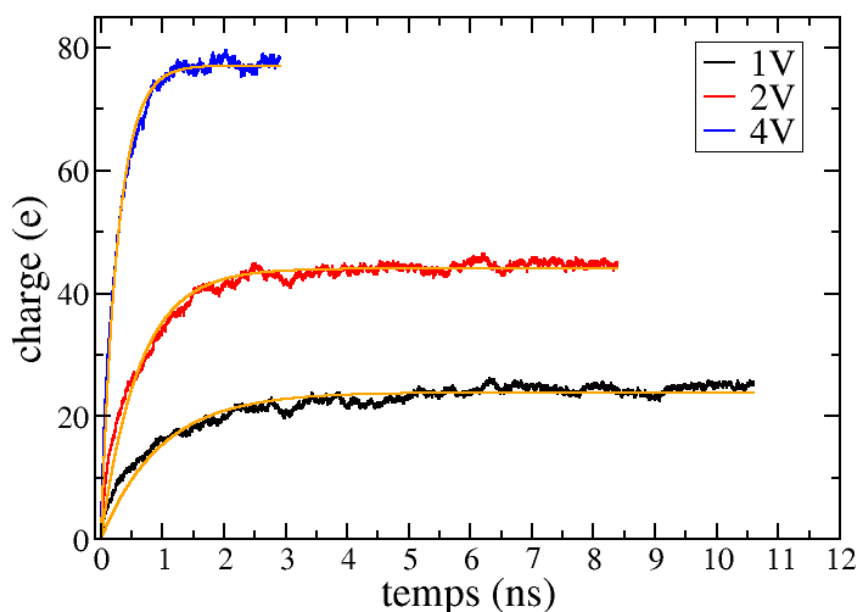


FIGURE 6.1 | Évolution de la charge sur les atomes de carbone de l'électrode positive de CDC-1200 en contact avec le liquide ionique pur [BMI][PF<sub>6</sub>] pour les trois différentes ddp : 1, 2 et 4 V. Une ddp plus élevée permet d'obtenir une charge plus importante et la valeur plateau témoignant d'un état stationnaire est atteinte plus rapidement. Les ajustements par une exponentielle simple dont les constantes de temps sont données au tableau 6.1 sont en orange.

proposons pour un certain nombre de grandeurs des ajustements de leur évolution dans le temps par des fonctions exponentielles simples. L'objectif étant simplement la comparaison, le degré de précision de l'ajustement est moins important. Pour les courbes de la figure 6.1, l'ajustement par une fonction mono-exponentielle d'expression générale  $Q(t) = Q_{max} \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$ , où  $Q_{max}$  et  $\tau$  sont des constantes, donne les résultats présentés dans le tableau 6.1. Plus le potentiel est élevé, plus la fonction mono-exponentielle est adaptée pour décrire le comportement de la charge.

### 6.1.2 | Nombres d'ions dans les électrodes

L'évolution des nombres d'anions et de cations dans les électrodes positive et négative pour une simulation de charge à la ddp de 4 V est présentée en figure 6.2. Comme aux petites ddp, les deux régimes sont observés, un premier régime où le nombre d'ions change rapidement, et un second régime où le nombre d'ions évolue plus lentement. Sur le même principe que dans la partie précédente, la modélisation par une exponentielle simple donne les constantes  $\tau$  données dans le tableau 6.2. Les constantes de temps sont toutes du

même ordre de grandeur d'environ 300 ps, et sont très proches du temps caractéristique obtenu pour la charge à 4 V modélisée par une exponentielle. Les deux phénomènes d'augmentation de la charge et d'évolution des nombres d'ions ont donc lieu à la même vitesse. Si nous regardons à présent en détail les temps caractéristiques du tableau 6.2, nous nous apercevons que les temps caractéristiques d'entrée des contre-ions sont plus faibles que les temps caractéristiques de sortie des co-ions. Nous retrouvons donc à ddp élevée le mécanisme du processus de charge mis en évidence au chapitre précédent : l'entrée des contre-ions dans l'électrode est plus rapide que la sortie des co-ions.

ions et électrodes	$\tau$ (ps)
anions, électrode positive (contre-ions)	273
anions, électrode négative (co-ions)	330
cations, électrode positive (co-ions)	337
cations, électrode négative (contre-ions)	239

Tableau 6.2 | Valeurs des constantes quand les courbes d'évolution des nombres d'ions dans les électrodes positive et négative sont ajustées par une fonction monoexponentielle d'expression générale  $N(t) = N_{max} \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$ .

Il est intéressant de comparer les nombres d'ions en fonction des différentes valeurs de ddp appliquées. Les résultats pour les trois CDCs pour les processus de charge et de décharge à 2 V et 4 V) sont présentés en figure 6.3. Les états finaux des charges à 4 V sont caractérisés par des valeurs de  $\mathbf{C} - \mathbf{A}$  plus grandes en valeur absolue que celles des états finaux de charges à 2 V. La somme  $\mathbf{C} + \mathbf{A}$ , quant à elle, n'est pas particulièrement plus importante à la ddp de 4 V qu'à la ddp de 2 V. De plus, la somme  $\mathbf{C} + \mathbf{A}$  se contente de fluctuer sans tendance particulière entre états initiaux et états finaux, confirmant le mécanisme d'échange d'ions entre l'électrode et le *bulk*.

ddp	Volume ionique (%) (élec. positive)	Volume ionique (%) (élec. négative)
1 V	19,0	19,0
2 V	17,2	18,9
4 V	17,6	19,8

Tableau 6.3 | Volume poreux occupé par les ions dans les électrodes positive et négative du CDC-1200. Une moyenne a été réalisée sur les 500 dernières picosecondes des simulations des processus de charge aux ddp de 1, 2 et 4 V.

Une augmentation de ddp n'implique pas forcément une augmentation du volume poreux occupé par les ions. Nous notons que le volume poreux occupé par les ions est légèrement plus faible dans l'électrode positive aux ddp élevées : en effet, cette électrode

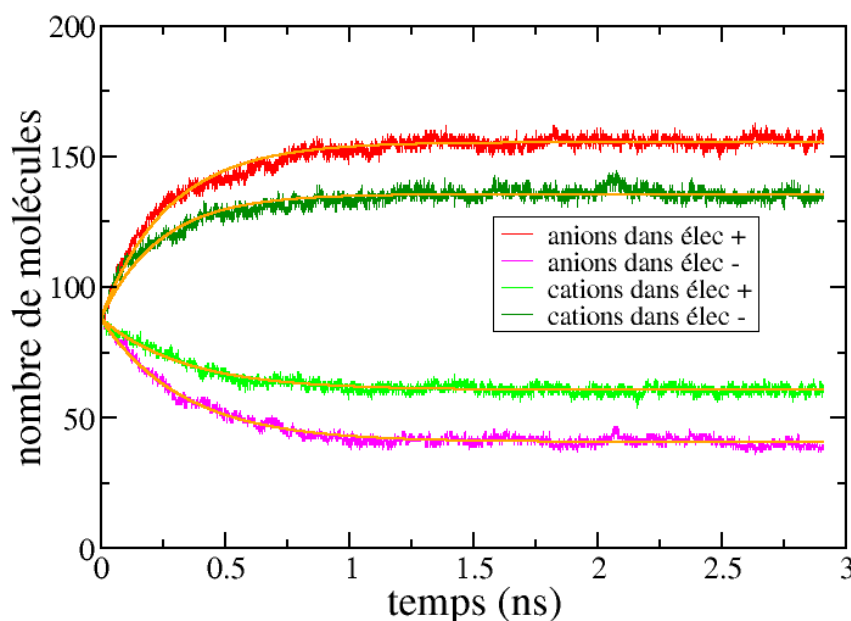


FIGURE 6.2 | Évolution du nombre d'anions et de cations dans les électrodes positive et négative lors d'une charge à la ddp de 4 V. Les nombres d'ions varient majoritairement lors du premier régime rapide de charge. Les ajustements par une exponentielle simple dont les constantes de temps sont données au tableau 6.2 sont en orange.

est celle qui attire majoritairement les anions, dont le volume est inférieur à celui des cations.

### 6.1.3 | Profils de densité

Les densités d'anions et de cations dans l'électrode positive sont représentées en figure 6.4 en fonction de la distance à la surface de carbone. Les contre-ions sont présents en quantité plus importante que les co-ions, en accord avec la polarisation de l'électrode. Au cours du temps, la densité de contre-ions augmente en conservant la même distance au carbone. En revanche, au cours du temps, la densité de co-ions diminue (l'intégrale de la courbe à 2900 ps est inférieure à celle de la courbe à 100 ps) et, en outre, elle s'éloigne du carbone, ce qui n'était pas le cas à la ddp de 1 V (un éloignement similaire, bien que moins marqué, est obtenu pour les simulations à 2 V). Aux ddp élevées, les co-ions ont donc la possibilité de s'éloigner de la surface de carbone, ce qui facilite l'accès des contre-ions à la surface ; la charge du carbone est ainsi plus aisée. Il y a donc une organisation différente du liquide ionique aux ddp élevées. Alors qu'à 0 V, la charge des électrodes est globalement nulle, les contre-ions et co-ions peuvent coexister proches du carbone sans organisation préférentielle autre que celle dictée par la gêne stérique. Avec l'application d'un potentiel

de 0V* à 2V		Elec +		Elec -	
		Ei	Ef	Ei	Ef
CDC 1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	92	129	94	64
	C	93	73	92	122
	C-A	1	-56	-2	58
	C+A	185	202	186	186
CDC 950 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	102	131	93	67
	C	100	82	94	118
	C-A	-2	-49	1	51
	C+A	202	213	187	185
CDC 800 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	80	114	76	51
	C	82	56	73	108
	C-A	2	-58	-3	57
	C+A	162	170	149	159

de 2V à 0V		Elec +		Elec -	
		Ei	Ef	Ei	Ef
CDC 1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	129	100	64	93
	C	73	94	122	95
	C-A	-56	-6	58	2
	C+A	202	194	186	188
CDC 950 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	131	102	67	97
	C	82	102	118	99
	C-A	-49	0	51	2
	C+A	213	204	185	196

de 0V* à 4V		Elec +		Elec -	
		Ei	Ef	Ei	Ef
CDC 1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	92	156	94	40
	C	93	63	92	139
	C-A	1	-93	-2	99
	C+A	185	219	186	179
CDC 950 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	102	159	93	42
	C	100	67	94	124
	C-A	-2	-92	1	82
	C+A	202	226	187	166
CDC 800 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	80	152	76	29
	C	82	48	73	131
	C-A	2	-104	-3	102
	C+A	162	200	149	160

de 4V à 0V		Elec +		Elec -	
		Ei	Ef	Ei	Ef
CDC 1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	156	89	40	93
	C	63	87	139	93
	C-A	-93	-2	99	0
	C+A	219	176	179	186
CDC 950 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	159	104	42	98
	C	67	107	124	99
	C-A	-92	3	82	1
	C+A	226	211	166	197
CDC 800 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	152	88	29	70
	C	48	77	131	80
	C-A	-104	-11	102	10
	C+A	200	165	160	150

FIGURE 6.3 | Nombres d'ions (A : anions ; C : cations), ainsi que leur différence et leur somme, dans les électrodes positive et négative, à l'état initial de la simulation (état déchargé à 0 V ou état chargé à 2 ou 4 V) et à l'état final (état chargé à 2 ou 4 V ou état déchargé à 0 V). Une moyenne a été réalisée sur la première ou dernière picoseconde de simulation. L'étoile indique que l'état initial de la charge a été obtenu par la méthode des charges constantes. L'écart type pour les nombres d'ions est d'environ 5.

élevé, les co-ions s'éloignent pour faciliter l'approche des contre-ions, et parce que la charge sur les atomes de carbone leur est défavorable. Il n'y a cependant pas deux couches distinctes de contre-ions et de co-ions puisque les maxima des courbes de densité à 2900 ps de contre-ions et de co-ions sont situés respectivement à 0,62 nm et 0,76 nm. L'écart est donc de 0,14 nm, ce qui est bien inférieur à la somme des rayons anions et cations, valant 0,56 nm environ. Le même comportement pour les co-ions est obtenu dans l'électrode négative (figure 6.5).

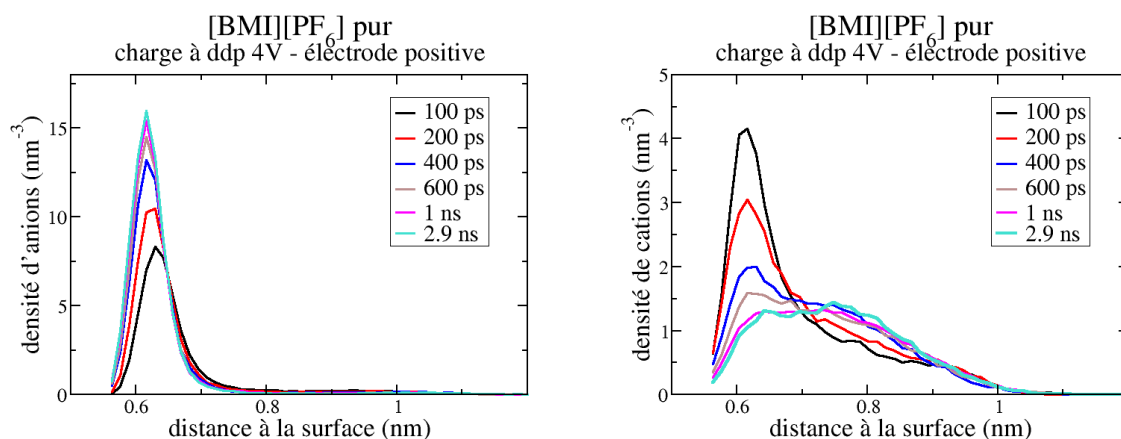


FIGURE 6.4 | Les densités d'anions (à gauche) et de cations (à droite) dans l'électrode positive sont représentées en fonction de la distance à la surface de carbone. Les courbes ont été obtenues en réalisant des moyennes sur 100 picosecondes. La courbe noire correspond donc à une moyenne sur toutes les courbes de densité obtenues entre 0 et 100 picosecondes. La courbe de densité calculée à 0 picoseconde n'est pas représentée puisqu'elle n'est statistiquement pas significative.

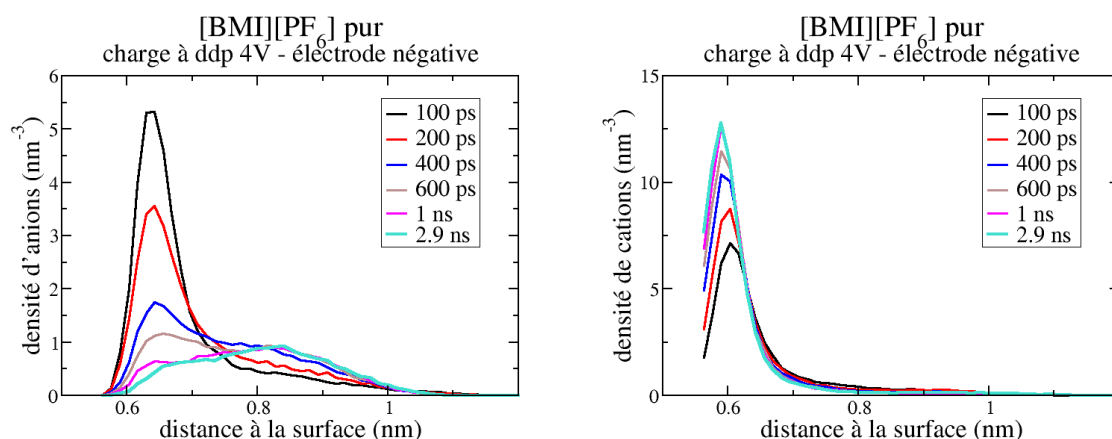


FIGURE 6.5 | Les densités d'anions (à gauche) et de cations (à droite) dans l'électrode négative sont représentées en fonction de la distance à la surface de carbone.

Ces conclusions sont retrouvées avec l'analyse du CDC-950. Le CDC-800 quant à lui offre moins la possibilité aux co-ions de s'éloigner de la surface, même aux ddp élevées, ce qui peut être relié à sa taille de pores moyenne plus faible : le pic de densité ne s'éloigne pas de la surface de carbone, mais l'aire sous la courbe à la droite du maximum augmente avec le temps, confirmant un éloignement de certains co-ions. Les analyses sur les simulations de décharges (non montrées ici) donnent les mêmes résultats.

### 6.1.4 | Sites préférentiels de confinement

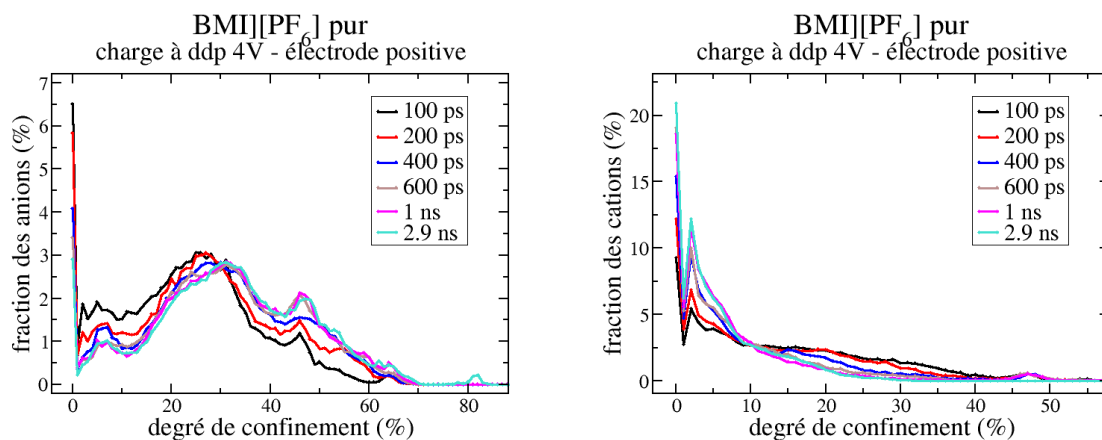


FIGURE 6.6 | Distribution de probabilité des degrés de confinement pour les anions (à gauche) et les cations (à droite) dans l'électrode positive du CDC-1200 en contact avec le liquide ionique pur, pour la simulation du processus de charge à la ddp de 4 V.

Afin d'en savoir davantage sur cet éloignement des co-ions à des ddp élevées, il est possible d'observer, aux mêmes temps choisis, des courbes de densités ioniques en fonction du degré de confinement (cf. figure 6.6). Les co-ions, qui s'éloignent du carbone, ont tendance à aller vers des sites de faible confinement. En revanche, les contre-ions, qui restent pendant toute la simulation de charge à la même distance au carbone, se déplacent vers des degrés de confinement supérieur. Il n'y a donc pas forcément de corrélation entre distance des ions au carbone et site de confinement. Ceci étant admis, il semble logique de proposer l'explication suivante : les co-ions peuvent plus facilement s'éloigner des zones de confinement de type bord (d'après la cartographie des électrodes présentée au chapitre 4, les bords sont souvent des zones de confinement dégagées) et ce sont aussi ces zones qu'ils ont tendance à préférer, puisque ce sont les moins coordinantes.

Pour mieux quantifier les changements de sites de confinement, nous intégrons les courbes présentées en figure 6.6, sur les quatre domaines délimitant les quatre types de pores mis en évidence précédemment. Cette localisation au cours du temps des contre-ions et des co-ions présents dans l'électrode est analysée et montrée en figure 6.7. De façon générale, les contre-ions ont davantage accès aux sites de haut confinement que les co-ions. Ceux-ci ne se trouvent quasiment que dans des sites de type bord ou plan, les poches leur sont totalement inaccessibles. En outre, il est possible d'identifier le comportement suivant : les co-ions se déplacent des plans vers les bords, et les contre-ions se déplacent des bords vers les plans, les creux et les poches, sites de plus haut confinement. Le fait qu'il soit possible d'identifier un comportement des co-ions et un comportement des contre-ions suggère que ces conclusions sont généralisables à d'autres liquides ioniques.

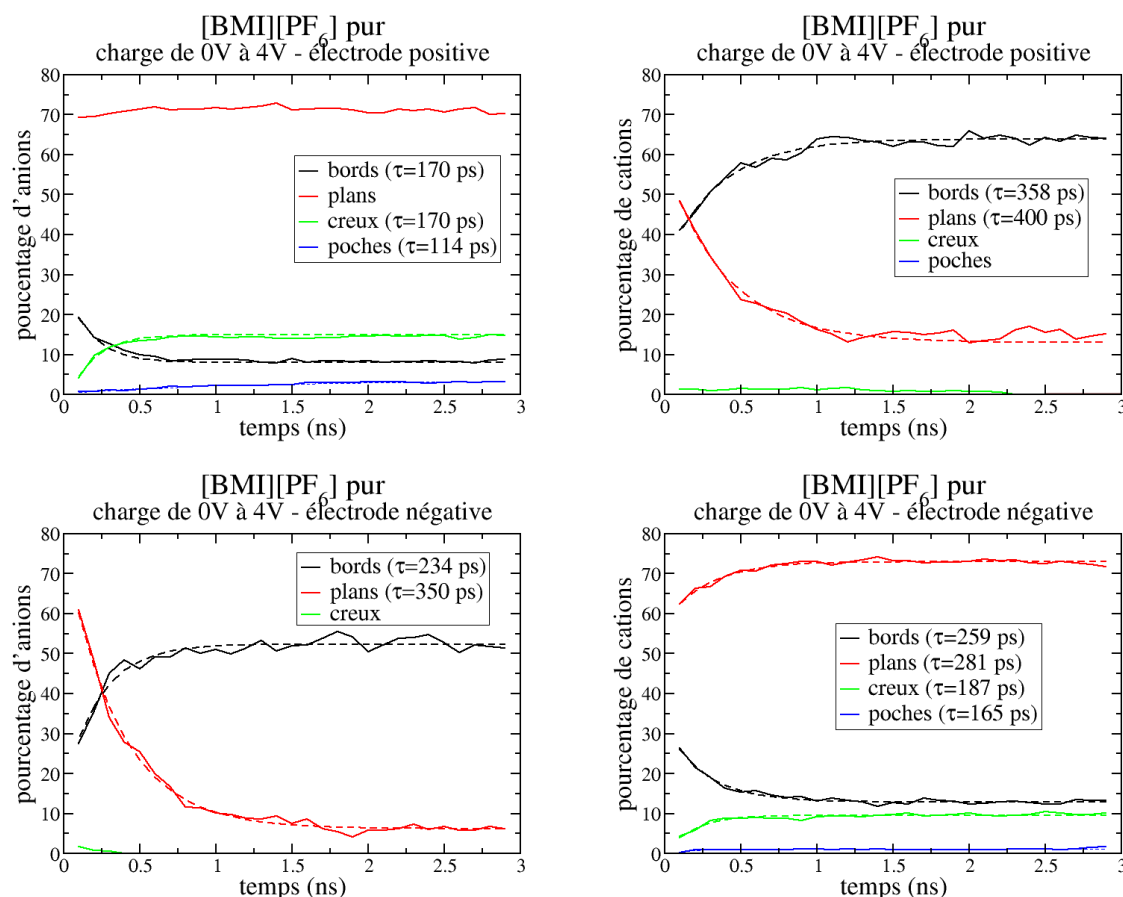


FIGURE 6.7 | Pourcentage d'anions et de cations dans les quatre types de sites de confinement et dans les électrodes positive et négative, en fonction du temps. Quand c'est possible, les courbes sont ajustées par une exponentielle simple dont le temps caractéristique est reporté dans la légende.

que celui étudié ici.

Quand cela est possible, les courbes de la figure 6.7 sont ajustées par une exponentielle simple. D'après les temps caractéristiques obtenus, nous constatons que les déplacements des contre-ions se font plus rapidement que les déplacements des co-ions. Les sites de moindre confinement de type bord sont donc dans un premier temps vidés par les contre-ions puis remplis par les co-ions. Il est possible d'aller plus loin en comparant les temps caractéristiques obtenus en figure 6.7 à ceux obtenus pour l'évolution de la charge et les nombres d'ions dans les électrodes (tableaux 6.1 et 6.2). Les processus de réorganisation des contre-ions sont plus rapides que les autres, ce sont donc ceux qui interviennent en premier dans le mécanisme de charge des supercondensateurs.

L'examen des processus de décharge donne les mêmes conclusions. Pour les ddp plus faibles, les mêmes allures des courbes de la figure 6.7 sont obtenues, mais les processus



sont moins rapides, comme c'est le cas pour l'évolution de la charge (cf. tableau 6.1). De plus, les mêmes allures sont obtenues pour les trois CDCs étudiés (courbes non montrées ici).

Toujours pour examiner l'effet du potentiel, il est possible de regarder l'évolution des pourcentages des sites de confinement en fonction du potentiel en réalisant la même cartographie de l'électrode par la méthodologie décrite en dernière partie du chapitre 4 (cf. tableau 6.4). L'application d'un potentiel plus élevé permet d'augmenter le pourcentage de sites de confinement élevé. Même si cet effet est relativement faible, il est bien net, et présent aussi dans les autres CDCs (cf. tableaux 6.5 et 6.6). On peut donc conclure qu'avec une ddp plus élevée, des sites de plus haut confinement sont donc visités.

Systèmes	Bords (%)	Plans (%)	Creux (%)	Poches (%)
CDC-1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ] / 1V	31	60	7	2
CDC-1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ] / 2V	32	56	9	3
CDC-1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ] / 4V	29	56	11	4

Tableau 6.4 | Pourcentages des différents types de sites participant au stockage de charge pour les différentes ddp pour le CDC-1200. Les résultats sont obtenus en réalisant une moyenne sur les trois dernières nanosecondes des simulations.

Systèmes	Bords (%)	Plans (%)	Creux (%)	Poches (%)
CDC-950 / [BMI][PF <sub>6</sub> ] / 1V	39	56	3	2
CDC-950 / [BMI][PF <sub>6</sub> ] / 2V	37	55	6	2
CDC-950 / [BMI][PF <sub>6</sub> ] / 4V	34	55	8	3

Tableau 6.5 | Pourcentages des différents types de sites participant au stockage de charge pour les différentes ddp pour le CDC-950. Les résultats sont obtenus en réalisant une moyenne sur les trois dernières nanosecondes des simulations.

Systèmes	Bords (%)	Plans (%)	Creux (%)	Poches (%)
CDC-800 / [BMI][PF <sub>6</sub> ] / 1V	36	59	4	1
CDC-800 / [BMI][PF <sub>6</sub> ] / 2V	35	59	5	1
CDC-800 / [BMI][PF <sub>6</sub> ] / 4V	29	63	7	1

Tableau 6.6 | Pourcentages des différents types de sites participant au stockage de charge pour les différentes ddp pour le CDC-800. Les résultats sont obtenus en réalisant une moyenne sur les trois dernières nanosecondes des simulations.

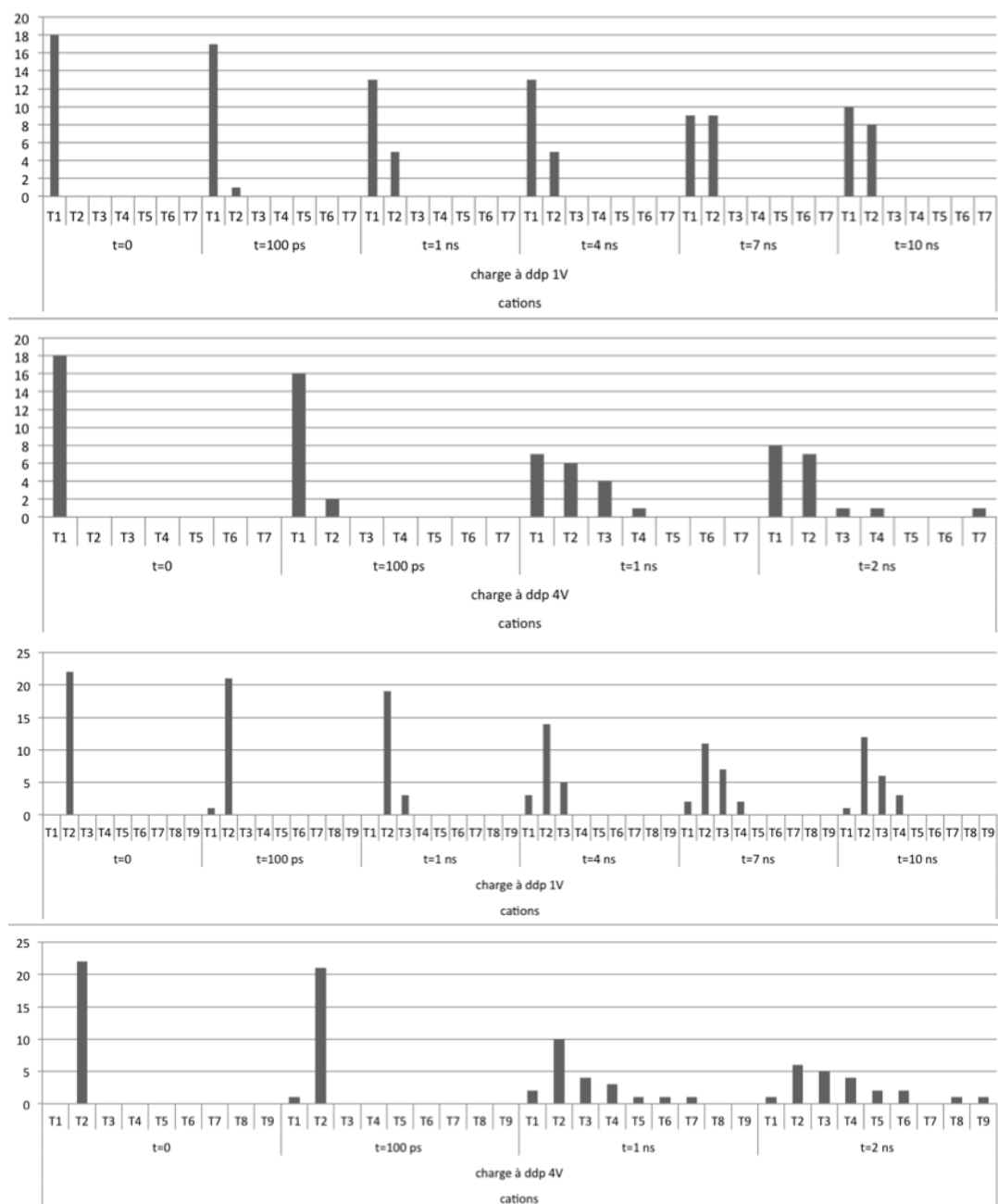


FIGURE 6.8 | Histogrammes du devenir des co-ions initialement présents en T1 (moitié haute) et T2 (moitié basse) de l'électrode positive. Le temps pour atteindre l'état stationnaire est de 10 ns à 1 V et de 2 ns à 4 V. Appliquer un fort potentiel ne piège pas les co-ions initialement présents dans la profondeur. Les co-ions sont davantage piégés à 1 V qu'à 4 V.

### 6.1.5 | Déplacements des ions

Une autre façon d'examiner le déplacement des ions au sein de l'électrode est de reprendre le découpage des électrodes en tranches proposé au chapitre précédent (figure 5.7 du chapitre 5). La zone du *bulk* est découpée en tranches de même volume que les tranches

de l'électrode. Les tranches de la cellule de simulation sont numérotées de gauche à droite. Seuls des résultats pour l'électrode positive sont présentés ici. L'électrode négative donne des résultats similaires. Nous comparons six instants clés de la charge à la ddp de 1 V avec quatre instants clés de la charge à la ddp de 4 V. Nous regardons les co-ions présents initialement dans les tranches profondes de l'électrode, c'est-à-dire les plus éloignées de l'interface avec le *bulk*, T1 et T2.

Une des questions que l'on se pose souvent est de savoir si appliquer une ddp importante « piège » les ions à l'intérieur de l'électrode. Les histogrammes de la figure 6.8 montrent que ce n'est pas le cas. Les co-ions initialement présents en T1 (cf. figure 6.8) sont, à la fin de la simulation de charge à la ddp de 1 V, partagés entre les tranches T1 et T2. Pour la simulation de charge à la ddp de 4 V, les co-ions se déplacent davantage et un des ions a même atteint la zone *bulk* à la fin de la simulation. Pour les co-ions initialement présents en T2, à la fin de la simulation de charge à la ddp de 1 V, on a une répartition inégale dans la totalité de l'électrode. À  $t = 2$  ns, pour la simulation de charge à la ddp de 4 V, on a une distribution beaucoup plus large des co-ions dans la cellule : plus de la moitié des co-ions ont quitté la T2. En conclusion, les déplacements des ions sont donc facilités par l'application d'une ddp élevée, qui ne piège pas les ions dans des zones éloignées de l'interface.

## 6.2 | Effet de la présence de solvant

L'effet du solvant sur les propriétés d'équilibre des supercondensateurs a déjà été présenté dans la littérature sur certaines structures de carbone : dans [180], Merlet *et al.* présentent des résultats sur des électrodes planes, et dans [181], Jiang *et al.* présentent des résultats sur un pore en fente. Dans cette partie, l'effet de la présence du solvant est examiné, en comparant des résultats de simulations de processus de charge à la ddp de 1 V et de décharge avec des supercondensateurs de CDC-1200 en contact soit avec du liquide ionique pur soit avec du liquide ionique solvato (la concentration des ions est de 1,5 M dans l'acétonitrile, 10% des molécules sont des ions, ce qui correspond aux concentrations généralement utilisées expérimentalement). Le détail de ces systèmes a été décrit dans le chapitre 3.

### 6.2.1 | Évolution de la charge sur l'électrode

Les courbes d'évolution de la charge en fonction du temps pour les électrodes positives pour les systèmes avec et sans solvant sont présentées en figure 6.9. Il apparaît qu'il n'y a pas de modification de la cinétique de charge ou de décharge avec le solvant à cette concentration.

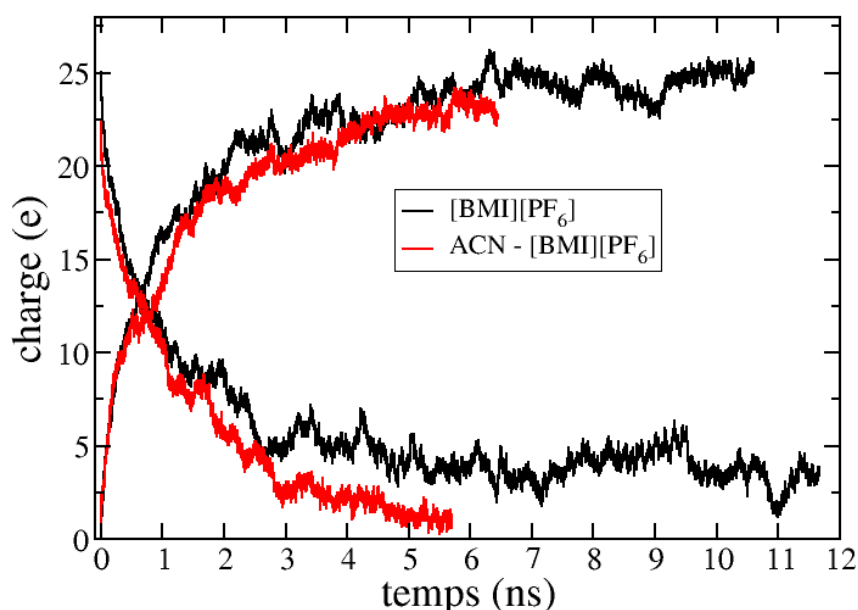


FIGURE 6.9 | Valeurs des charges sur l'électrode positive pour les supercondensateurs avec liquide ionique pur (noir) et avec solvant (rouge). Les processus de charge et de décharge se déroulent à la même vitesse.

En outre, en figure 6.10, pour le système avec solvant, il est possible de voir que les deux charges séparées par la décharge se déroulent avec la même cinétique. La charge se fait donc a priori toujours de la même façon, comme avancé au chapitre précédent dans le cas des systèmes sans solvant. Il est également possible d'examiner les charges par tranche d'électrode, en comparant les systèmes avec ou sans solvant (cf. figure 6.11). Pour la charge, comme pour la décharge, les processus commencent par l'interface : la courbe bleue est celle qui évolue le plus rapidement. Il n'y a pas de différence notable entre les charges ou décharges par tranche avec ou sans solvant.

### 6.2.2 | Nombres d'ions dans les électrodes

Les nombres d'ions et de molécules d'acétonitrile présents dans les états initiaux et finaux des simulations de charge à la ddp de 1 V et de décharge, avec solvant, sont présentés en figure 6.12. Les résultats sans solvant sont reproduits ici à nouveau pour faciliter la comparaison. Le nombre  $C - A$  est sensiblement identique dans les cas sans et avec solvant, en accord avec les valeurs des charges sur les électrodes (figure 6.9). Le nombre  $C + A$  est quant à lui plus petit avec solvant, du fait qu'il y a moins d'ions dans les cellules de simulation avec acétonitrile. Il est donc possible d'obtenir la même valeur de charge sur une électrode avec moins d'ions, si l'on ajoute du solvant. Comme les courbes

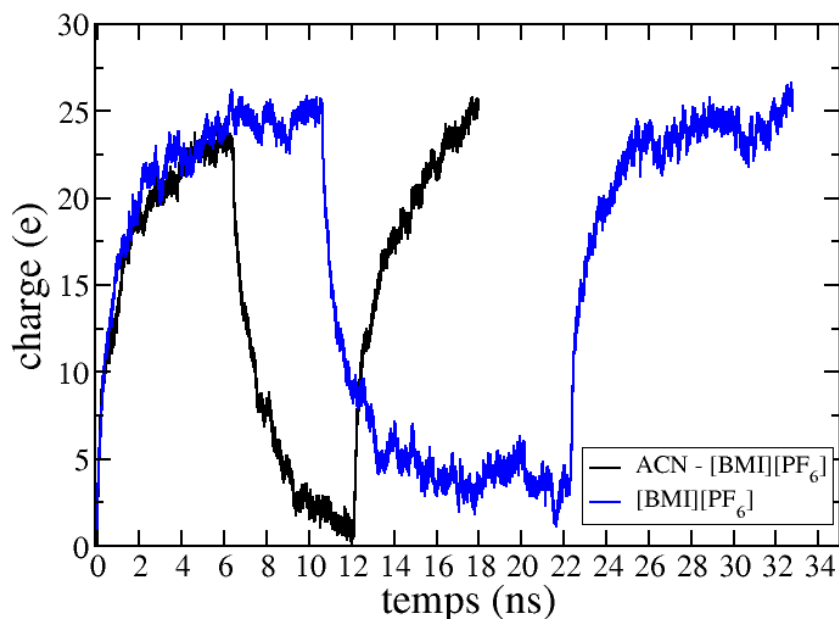


FIGURE 6.10 | Ensemble des cycles de charge/décharge réalisés pour les supercondensateurs avec liquide ionique pur (noir) et avec solvant (rouge). La deuxième charge a exactement même allure que la première charge. Les temps de simulation des charges et des décharges ne sont pas les mêmes pour les systèmes avec et sans solvant.

de charge et de décharge ont la même allure avec et sans acétonitrile, une hypothèse aurait été de croire que l'acétonitrile n'est pas présent dans les électrodes. Ce n'est pas le cas, il est au contraire présent en grande quantité : dans les électrodes, 20% environ des molécules sont des ions, le reste est occupé par des molécules d'acétonitrile. La concentration en ions y est donc légèrement augmentée par rapport au *bulk*, où 10% des molécules sont des ions. De plus, on remarque qu'au cours des charges et des décharges, le nombre d'acétonitrile reste globalement constant, sachant que l'écart type est de 20. L'hypothèse couramment avancée en EQCM sur le nombre de molécules de solvant constant au cours des processus transitoires [101] est donc vérifiée ici.

L'évolution des nombres d'ions en fonction du temps pour des simulations de charge à la ddp de 1 V dans les cas sans et avec solvant est présentée en figure 6.13. Quand cela est possible, les courbes sont ajustées par une exponentielle simple et les temps caractéristiques sont donnés en légende. L'ajustement exponentiel est de moins bonne qualité avec l'acétonitrile. Il semble que l'expulsion des co-ions est plus rapide que l'entrée des contre-ions dans le cas des simulations avec solvant (temps caractéristiques de plusieurs nanosecondes ou de quelques centaines de picosecondes), alors que c'est plutôt l'inverse qui se produit sans solvant. D'autres simulations devraient être menées afin de confirmer

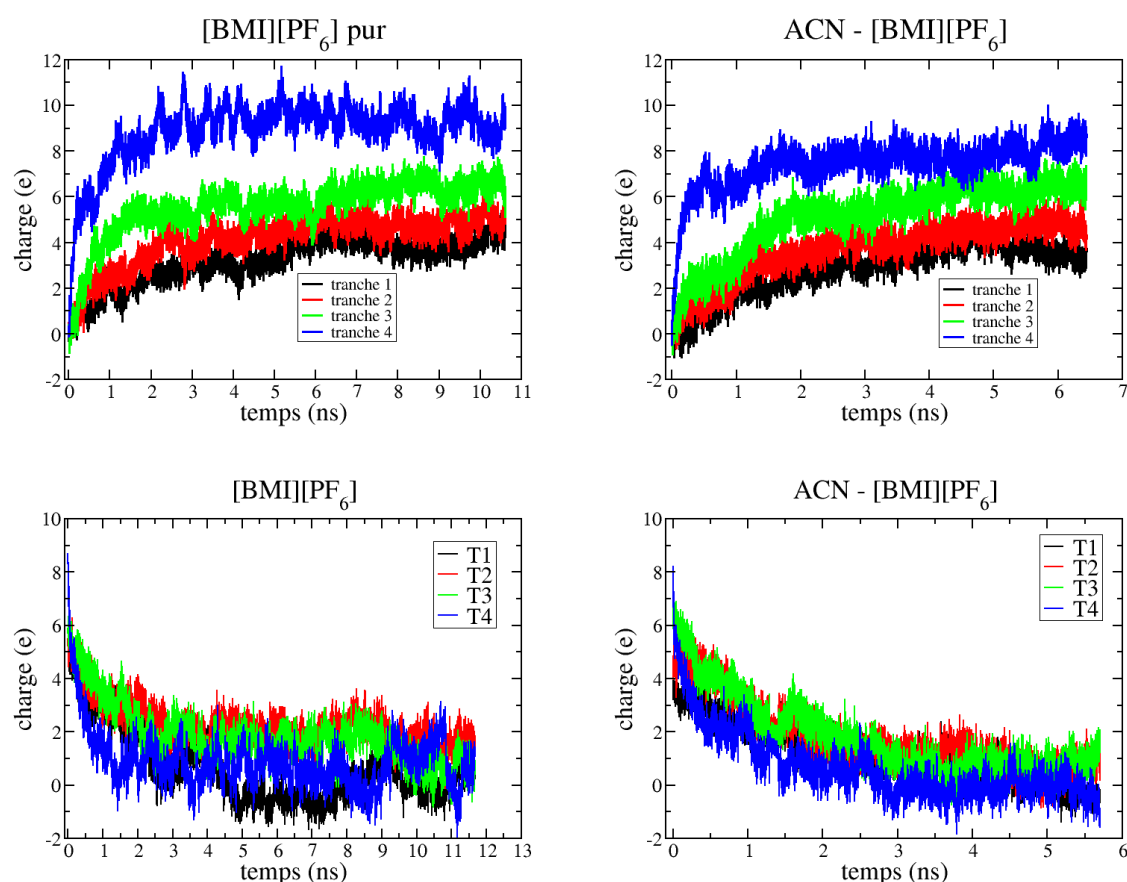


FIGURE 6.11 | Charges par tranche d'électrode positive pour la simulation des processus de charge (en haut) de 0 V à 1 V et de décharge de 1 V à 0 V, pour le supercondensateur sans solvant (à gauche) et avec solvant (à droite). Dans tous les cas, le mécanisme de charge et de décharge est progressif et commence par l'interface.

ou d'infirmier ce constat.

### 6.2.3 | Profils de densité

En figure 6.14 sont représentées les densités d'anions (à gauche) et de cations (à droite) dans l'électrode positive en fonction de la distance à la surface de carbone. L'ajout de solvant au liquide ionique pur a pour effet l'obtention d'un léger déplacement du maximum du profil de densité pour les co-ions, comme c'est le cas quand le liquide ionique pur est soumis à des ddp supérieures à 1 V. Le solvant écran les charges du liquide ionique, facilitant ainsi la séparation des charges. L'effet est beaucoup plus marqué sur l'électrode positive, qui attire majoritairement les anions, moins volumineux et plus mobiles que les cations, que sur l'électrode négative (cf. figure 6.15). Les profils de densité pour l'acétonitrile, non montrés ici, ne varient pas au cours du temps. Des résultats identiques sont trouvés lors de l'analyse de la décharge.

de 0V* à 1V		Elec +		Elec -	
		Ei	Ef	Ei	Ef
CDC 1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]- ACN	A	32	50	34	22
	C	32	20	33	49
	ACN	338	351	340	322
	C-A	0	-30	-1	27
	C+A	64	70	67	71
	C+A+ACN	402	421	407	393

de 0V* à 1V		Elec +		Elec -	
		Ei	Ef	Ei	Ef
CDC 1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	92	125	94	77
	C	93	87	92	111
	C-A	1	-38	-2	34
	C+A	185	212	186	188

de 1V à 0V		Elec +		Elec -	
		Ei	Ef	Ei	Ef
CDC 1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]- ACN	A	50	35	22	37
	C	20	35	49	38
	ACN	351	329	322	325
	C-A	-30	0	27	1
	C+A	70	70	71	75
	C+A+ACN	421	399	393	400

de 1V à 0V		Elec +		Elec -	
		Ei	Ef	Ei	Ef
CDC 1200 / [BMI][PF <sub>6</sub> ]	A	125	102	77	92
	C	87	98	111	96
	C-A	-38	-4	34	4
	C+A	212	200	188	188

FIGURE 6.12 | Nombres d'ions (A : anions ; C : cations ; ACN : acétonitrile), dans les électrodes positive et négative, aux états initiaux (état déchargé à 0 V ou état chargé à 1 V) et finaux (état chargé à 1 V ou état déchargé à 0 V) des simulations avec solvant (en haut) et sans solvant (en bas). Une moyenne a été réalisée sur la première ou dernière picoseconde de simulation. L'étoile indique que l'état initial de la charge a été obtenu par la méthode des charges constantes.

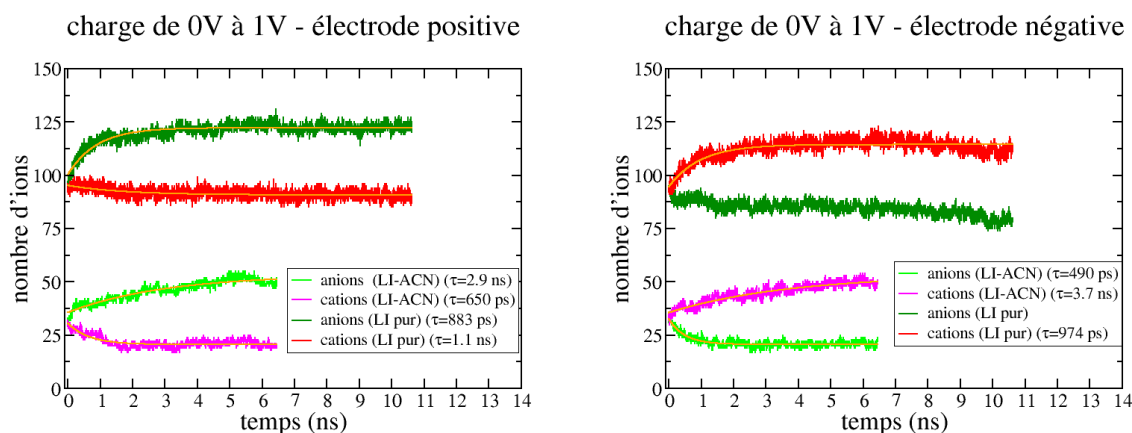


FIGURE 6.13 | Évolution des nombres d'ions en fonction du temps dans les électrodes positive et négative pour des simulations de charge à la ddp de 1 V dans les cas sans et avec solvant. Quand cela est possible, les courbes sont ajustées par une exponentielle simple et les temps caractéristiques sont donnés en légende. L'ajustement exponentiel est de moins bonne qualité avec l'acétonitrile. L'expulsion des co-ions est plus rapide que l'entrée des contre-ions dans le cas des simulations avec solvant, alors que c'est plutôt l'inverse qui se produit sans solvant.

### 6.2.4 | Déplacements des ions

Comme précédemment, en suivant le même découpage de la cellule de simulation que décrit en partie 6.1.5, il est possible d'observer les déplacements des ions en présence de

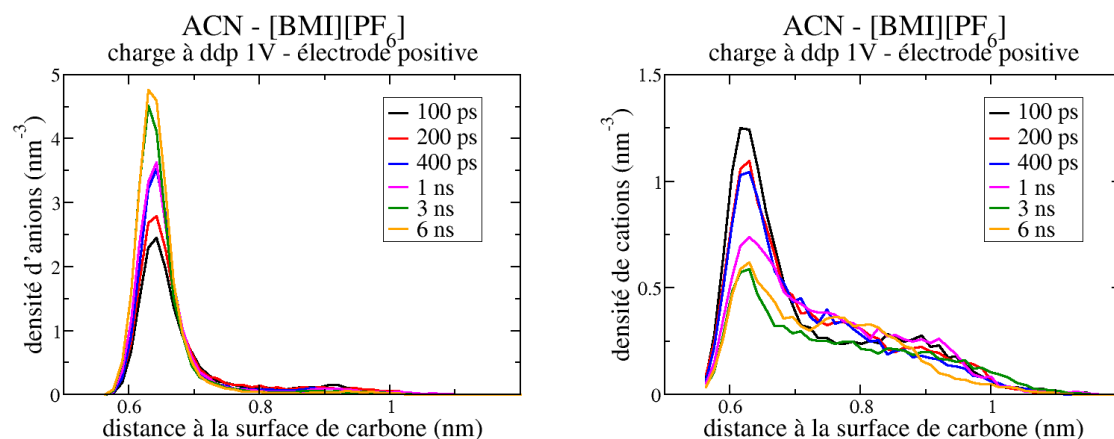


FIGURE 6.14 | Les densités d'anions (à gauche) et de cations (à droite) dans l'électrode positive sont représentées en fonction de la distance à la surface de carbone. Les courbes ont été obtenues en réalisant des moyennes sur 100 picosecondes. Par exemple, la courbe noire correspond donc à une moyenne sur toutes les courbes de densité obtenues entre 0 et 100 picosecondes. La courbe de densité calculée à 0 picoseconde n'est pas représentée puisqu'elle n'est statistiquement pas significative.

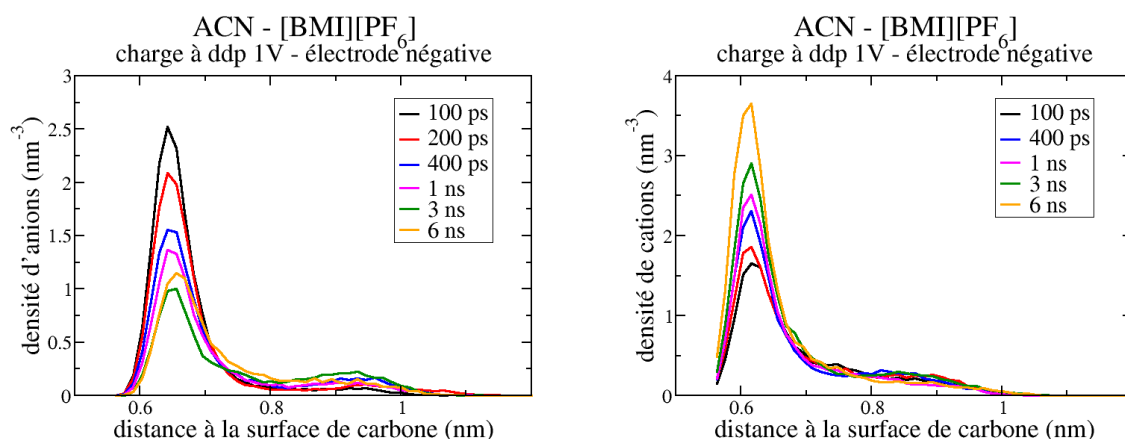


FIGURE 6.15 | Les densités d'anions (à gauche) et de cations (à droite) dans l'électrode négative sont représentées en fonction de la distance à la surface de carbone.

solvant. Les résultats présentés en figure 6.16 sont à comparer à ceux de la simulation de charge à la ddp de 1 V de la figure 6.8. Nous regardons le devenir des co-ions initialement présents dans la tranche d'électrode T2 (il y a trop peu d'ions en T1 pour avoir des résultats lisibles). Dans la simulation de charge à 1 V, à la fin de la simulation, les co-ions initialement présents en T2 sont répartis inégalement dans l'électrode, une majorité restant en T2. Avec solvant, à la fin de la simulation, une majorité des co-ions est toujours présente en T2, mais des ions se retrouvent dans la zone du *bulk*. Avec solvant, les distances parcourues par les ions sont donc plus importantes, comme avec l'élévation de ddp. Le solvant, diminuant la corrélation entre les ions, facilite leur déplacement.



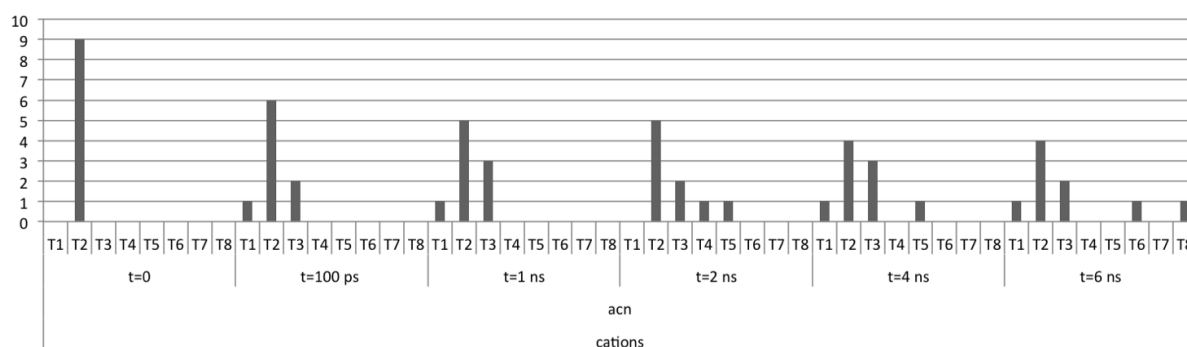


FIGURE 6.16 | Devenir des ions initialement présents en T2 (électrode positive). L'acétonitrile a un effet similaire à l'élévation de potentiel : il favorise les déplacements des ions. À  $t = 6$  ns, plus de la moitié des co-ions ont quitté la T2.

### 6.2.5 | Sites préférentiels de confinement

L'examen du volume poreux occupé par le liquide montre que l'acétonitrile, plus petit que les ions et présent en grande quantité, a accès à des zones où les ions ne peuvent aller : ainsi, alors que le volume poreux occupé par l'électrolyte pur à 1 V était de 19%, il est de 25,7% dans l'électrolyte solvaté avec la même ddp. Dans cette partie, nous examinons en détail la localisation des molécules du liquide selon les quatre sites de confinement définis précédemment.

Les courbes d'évolution de la localisation des anions et des cations en fonction du temps conduisent aux mêmes résultats que ceux obtenus précédemment à ddp élevée (les courbes sont très bruitées car il y a moins d'ions), c'est-à-dire que l'échange s'opère principalement entre les sites bords et plans pour les co-ions, et entre les sites creux et bords pour les contre-ions (cf. figure 6.17). Les poches ne sont quasiment jamais occupées par le liquide ionique, parce qu'elles contiennent le solvant, qui est plus petit. Il est intéressant de remarquer que pour l'acétonitrile, il n'y a pas de modification de son site préférentiel de confinement. Une molécule neutre n'est donc pas particulièrement influencée par la porosité de l'électrode ni par sa polarisation.

Enfin, il est possible de comparer les cartographies de l'électrode sans ou avec solvant (cf. tableau 6.7). Il apparaît que l'ajout de solvant permet d'augmenter le pourcentage de sites de confinement élevé, comme c'était le cas avec l'application d'un potentiel important, mais cette fois, ce sont principalement les molécules d'acétonitrile qui occupent ces sites. Occuper ces sites de haut confinement n'a en revanche cette fois pas d'effet sur le stockage de charge, puisque nous avons montré au début de ce chapitre que les charges sur les électrodes étaient quasiment identiques sans ou avec solvant.

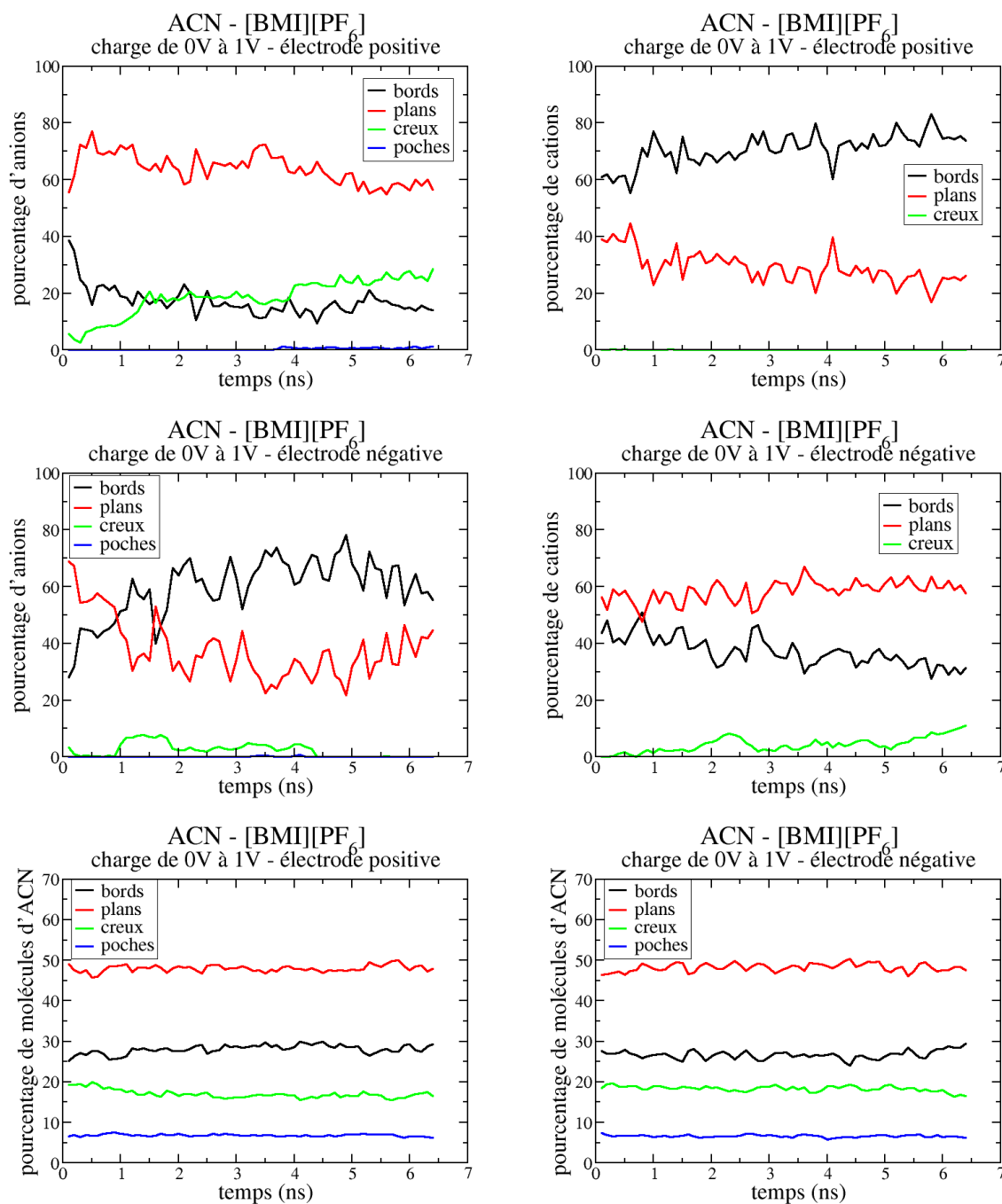


FIGURE 6.17 | Pourcentage d'anions, de cations, et de molécules de solvant, dans les quatre types de sites de confinement et dans les électrodes positive et négative, en fonction du temps.

### 6.2.6 | Solvation et désolvation

Après avoir examiné en détail les nombres de coordination par le carbone et les degrés de confinement des ions, nous nous intéressons maintenant aux nombres de solvation, c'est-à-dire aux nombres de molécules de solvant présentes autour des ions. Quand ce

Systèmes	Bords (%)	Plans (%)	Creux (%)	Poches (%)
CDC-1200/[BMI][PF <sub>6</sub> ] pur	31	60	7	2
CDC-1200/[BMI][PF <sub>6</sub> ]-ACN	25	59	10	6

Tableau 6.7 | Pourcentages des différents types de sites participant au stockage de charge pour les simulations du CDC-1200 avec ou sans solvant.

nombre diminue, le phénomène en cause est appelé « désolvatation ». Celui-ci a encore été peu étudié dans le cas des carbones nanoporeux [182]. La figure 6.18 illustre la désolvatation d'un anion entrant dans l'électrode positive. À  $t = 0$ , le nombre de solvation (Ns) de cet anion est de 12, à  $t = 2,4$  ns, alors que l'anion est dans un pore, il est seulement de 4. Les atomes de carbone de l'électrode à proximité de l'anion compensent la diminution du nombre de solvation.

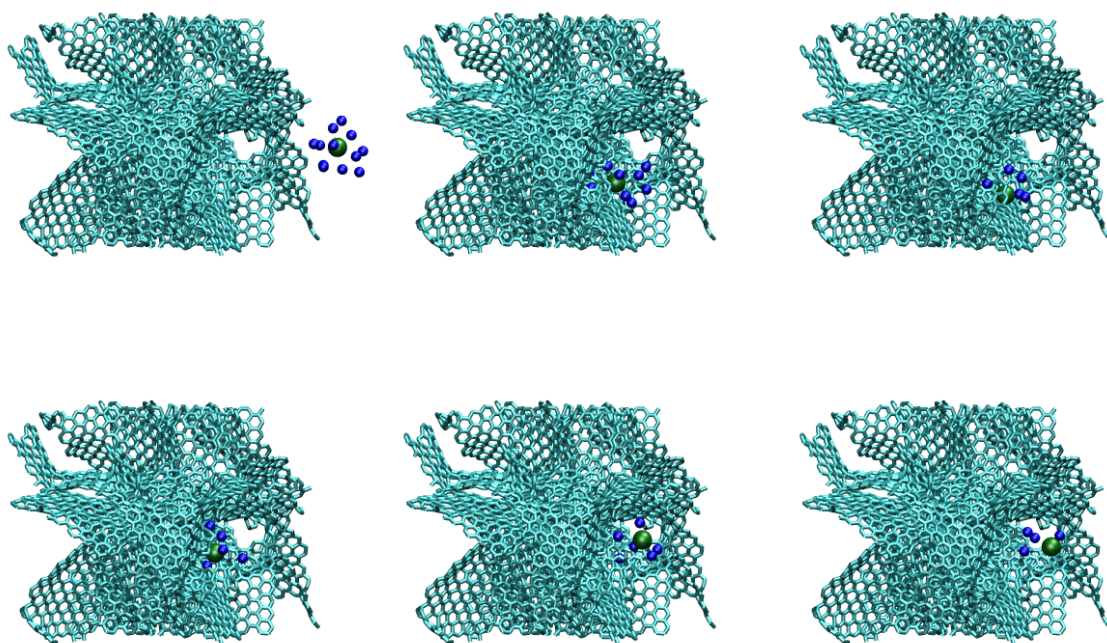


FIGURE 6.18 | Un anion entrant dans l'électrode positive, structures correspondant aux six temps  $t = 0$  ns (Ns=12),  $t = 600$  ps (Ns=9),  $t = 1,2$  ns (Ns=5),  $t = 1,8$  ns (Ns=5),  $t = 2,0$  ns (Ns=6) et  $t = 2,4$  ns (Ns=4). Pour faciliter la visualisation, les espèces autres que les molécules de solvant appartenant à la sphère de solvation de l'anion ne sont pas montrées. Pour les molécules de solvant, c'est leur centre de masse qui est représenté.

Il est également possible d'examiner la désolvatation d'un point de vue plus général. En figure 6.19 sont présentés les nombres de solvation moyens pour les anions et les

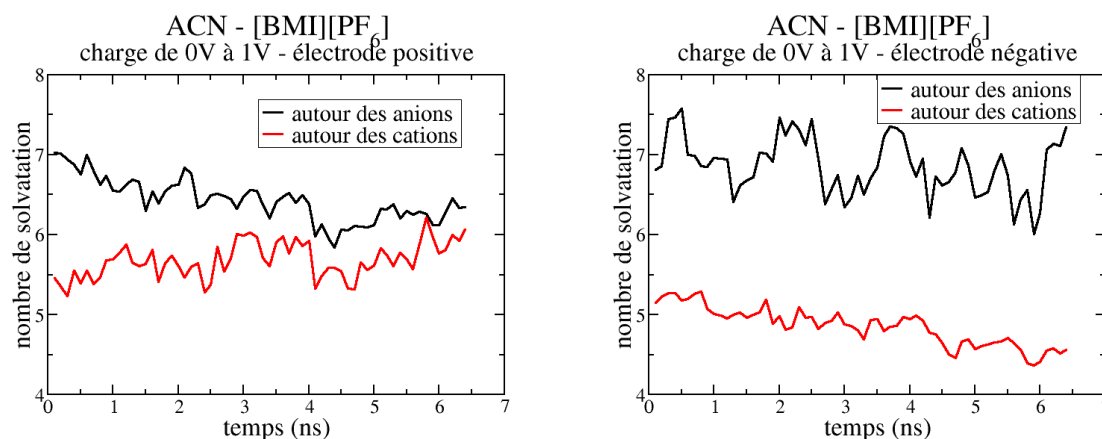


FIGURE 6.19 | Nombre de solvation moyen pour les anions et les cations dans les électrodes positive et négative. À l'échelle de l'électrode, on observe globalement une légère diminution du nombre de solvation des ions dans l'électrode au cours du temps, à l'exception du cas des cations dans l'électrode positive.

cations dans les électrodes positive et négative pendant le processus de charge. Concernant le sens de variation des courbes en fonction du temps, on observe globalement une légère diminution du nombre de solvation des ions dans l'électrode, à l'exception du cas des cations dans l'électrode positive. Cette légère diminution peut être liée au fait qu'au cours du temps, les contre-ions qui participent à la charge sont plus nombreux et plutôt au contact d'atomes de carbone que de de solvant. Il est possible de remarquer une différence de comportement entre les électrodes positive et négative : à la fin de la simulation, dans l'électrode positive, les nombres de solvation sont assez proches pour les anions et les cations, alors qu'ils sont plus différents dans l'électrode négative. L'électrode négative attirant majoritairement des cations, à la forme plus complexe que les anions, est la plus contrainte ; elle est donc le siège de plus grandes disparités. Enfin, les anions sont toujours entourés de davantage de solvant que les cations. Ceci est lié à la forme des anions et des cations dans le modèle à gros grains que nous utilisons et au choix du rayon de la sphère de solvation à partir des  $g(r)$  (cf. dernière partie du chapitre 4).

A l'échelle globale de l'électrode, nous n'observons donc pas nettement le phénomène de désolvatation. Suivant la même démarche que précédemment, nous allons alors nous placer à échelle plus petite. En figure 6.20, on observe les contre-ions au moment où ils rentrent dans l'électrode : on définit pour chacun de ces ions un temps  $t = 0$  correspondant à cet instant. Le nombre de solvation avant et après ce temps  $t = 0$  est observé, et une moyenne sur les contre-ions entrant est réalisée. À l'entrée dans les électrodes, les ions perdent donc en moyenne une demi-molécule de solvant dans leur sphère de solvation, c'est-à-dire que par exemple la moitié des contre-ions entrant perd une molécule et l'autre moitié n'en perd pas. La désolvatation se fait simultanément à l'entrée dans l'électrode,

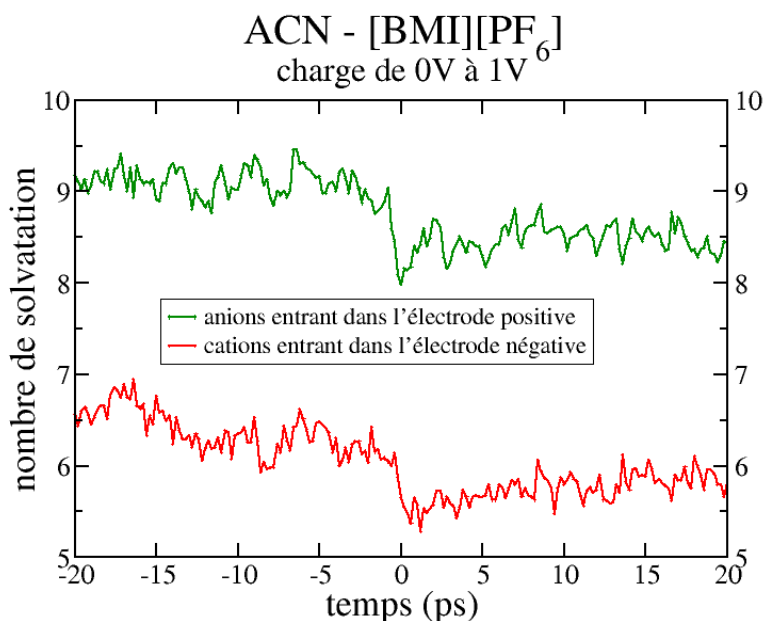


FIGURE 6.20 | Nombre de solvation des contre-ions avant et après l’instant  $t = 0$  correspondant à l’entrée dans l’électrode. Une moyenne sur tous les contre-ions entrant est réalisée. La désolvatation se fait simultanément à l’entrée dans l’électrode.

elle est instantanée (temps caractéristique de l’ordre de la picoseconde). Si l’on compare ces résultats à ceux de la figure 6.19, on constate que le nombre de solvation après 25 ps est supérieur au nombre de solvation moyen des contre-ions dans l’électrode globale. En effet, l’électrode contient des sites de confinement de tous types, alors que dans la zone d’électrode proche de l’interface accessible après 25 ps de déplacement, l’on rencontre majoritairement des sites de bas confinement, comme les montrent les cartographies des électrodes présentées en partie 4.3.2 du chapitre 4.

Il est possible de réaliser le même décalage en temps pour les instants où les ions passent d’un type de site à un autre. Les résultats sont présentés en figure 6.21. Pour les anions passant des sites de type bord à plan, il y a à nouveau perte d’une demi-molécule de solvant en moyenne. Nous remarquons qu’en remontant le temps au-delà de  $t = -10$  ps, les courbes verte et rouge sont confondues. En effet, il est plus difficile de tracer ces courbes de passage d’un type de site à l’autre, puisque dans la moyenne sur les ions nous incluons peut-être des anions qui ne restent pas de façon permanente sur un site de type bord. L’examen de la courbe marron permet de mettre en évidence un résultat important : lors du passage des sites plans à creux, il y a perte en moyenne de deux molécules de solvant, soit quatre fois plus de perte qu’au moment de l’entrée dans l’électrode. La désolvatation est donc beaucoup plus importante une fois à l’intérieur de l’électrode qu’à l’entrée dans l’électrode. À nouveau, au sein de l’électrode, la désolvatation est extrêmement rapide. Il n’y a pas suffisamment de statistique pour obtenir des courbes fiables de passage des

anions des sites creux aux sites poches. Le résultat qualitatif obtenu, à savoir que la désolvatation a lieu principalement au sein de l'électrode, lors du passage d'un site moins confiné à un site plus confiné, serait de toute façon inchangé. À nouveau, la désolvatation au sein de l'électrode se produit instantanément, sur un temps de l'ordre de la picoseconde. De tous les phénomènes de réorganisation étudiés dans ce chapitre, le plus rapide est donc la désolvatation.

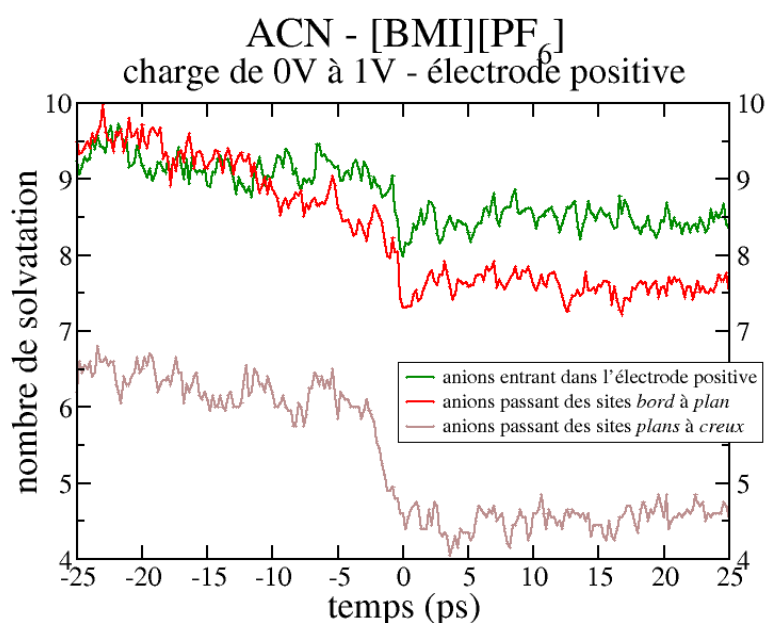


FIGURE 6.21 | Nombre de solvation des contre-ions avant et après l'instant  $t = 0$  correspondant soit à l'entrée des contre-ions dans l'électrode (vert), soit au passage des sites bords à plans (rouge), soit au passage des sites plans à creux (marron). La désolvatation est quatre fois plus importante au sein de l'électrode, lors d'un changement de site des bords aux plans, qu'à l'entrée de l'électrode.

En résumé, les résultats de ce chapitre permettent de conclure en particulier sur le fait que : une ddp importante accélère les processus de charge, les espèces mobiles se déplacent davantage ; la présence de solvant, en diminuant les corrélations entre les ions d'un liquide ionique, permet à ces derniers de se déplacer davantage. Même si à la concentration que nous étudions ici, il n'y a pas de différence sur la charge totale de l'électrode, l'analyse plus fine montre que l'ajout de solvant entraîne des modifications. On peut donc établir un parallèle entre les deux actions qui consistent à appliquer une forte ddp ou ajouter un solvant. En outre, la réunion des résultats des chapitres 5 et 6 permet de caractériser les cinétiques des processus globaux ayant lieu à l'échelle de l'électrode et des processus locaux ayant lieu à l'échelle du pore. Différents phénomènes sont mis en évidence, et des temps caractéristiques pour chacun d'entre eux sont identifiés (et rappelés ici, pour le cas nos simulations à 4V, pour le CDC-1200 au contact avec l'électrolyte pur), permettant d'établir un ordre des phénomènes accompagnant les processus dynamiques de charge et de décharge :

- la désolvatation est le phénomène le plus rapide ( $\approx 1$  ps) ; elle a lieu majoritairement au sein de l'électrode, lors du passage d'un grand pore à un pore plus petit
- la réorganisation inter-sites des contre-ions ( $\approx 100$  ps à la ddp de 4 V) est plus rapide que la réorganisation inter-sites des co-ions ( $\approx 300$  ps à la ddp de 4 V)
- l'entrée des contre-ions dans l'électrode est plus rapide que la sortie des co-ions ( $\approx 300$  ps à la ddp de 4 V)
- la charge totale sur une électrode évolue avec le même temps caractéristique que celui de l'évolution du nombre d'ions dans l'électrode ( $\approx 300$  ps à la ddp de 4 V), ce qui est logique puisque la charge des ions dans l'électrode est exactement opposée à la charge totale des électrodes.

## Chapitre 7

# Etude du mécanisme de diffusion-électrosorption

### Sommaire

<b>7.1</b>	<b>Transport lors des processus transitoires . . . . .</b>	<b>132</b>
<b>7.2</b>	<b>Simulations à l'équilibre et diffusion . . . . .</b>	<b>133</b>
7.2.1	Fonctions de corrélation et temps de résidence . . . . .	133
7.2.2	Déplacements quadratiques moyens . . . . .	136
7.2.3	Propriétés d'équilibre et processus transitoires . . . . .	139



Dans ce dernier chapitre, nous étudions les phénomènes de transport des espèces de l'électrolyte dans les supercondensateurs. Dans un premier temps, des observations sont faites sur les simulations des processus transitoires de charge, puis nous présentons des grandeurs dynamiques obtenues nécessairement sur des simulations à l'équilibre. Enfin, nous proposons un lien entre grandeurs obtenues par les simulations à l'équilibre et simulations des processus hors-équilibre.

## 7.1 | Transport lors des processus transitoires

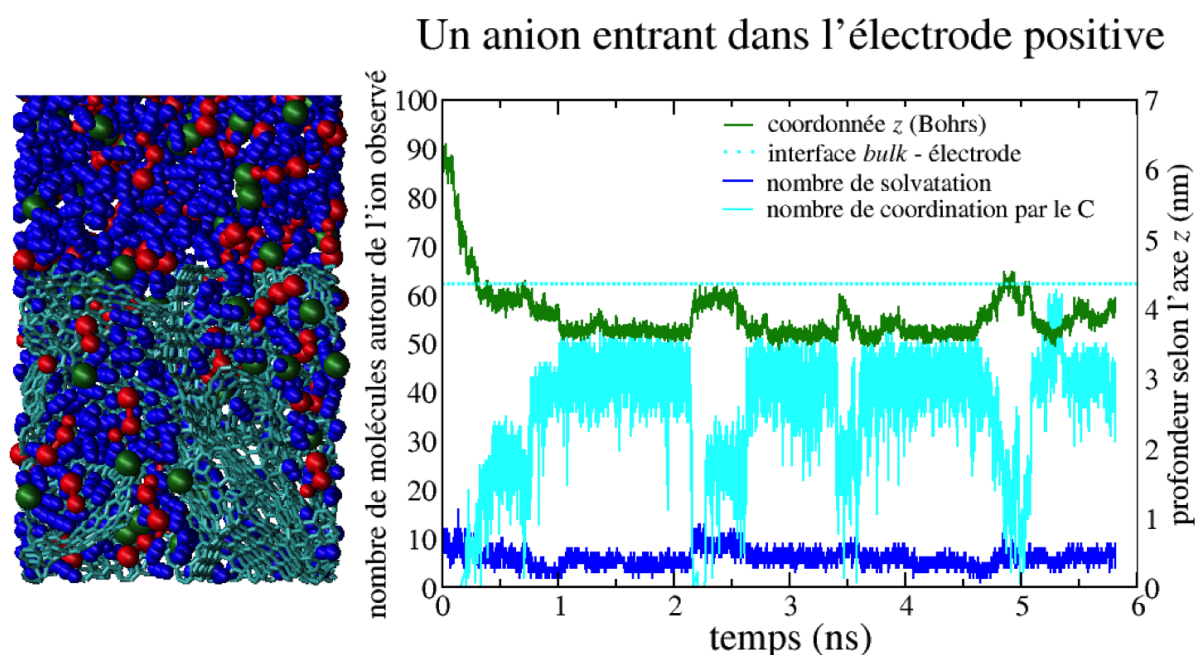


FIGURE 7.1 | Plusieurs données concernant un anion entrant dans l'électrode positive : l'évolution de sa coordonnée  $z$  est en vert, l'évolution de son nombre de solvation en bleu foncé, et celle de son nombre de coordination en cyan. La limite entre l'électrode et le *bulk* est matérialisée par des pointillés cyan. L'anion est régulièrement « piégé », électrosorbé dans un pore ici de type creux. Quand son nombre de coordination par le carbone augmente, son nombre de solvation diminue.

Dans un premier temps, l'allure de la trajectoire des ions dans la cellule de simulation est analysée. En figure 7.1 est présentée la trajectoire selon la direction  $z$  d'un anion entrant dans l'électrode positive, pour la simulation d'un processus de charge à la ddp de 1 V, en présence de solvant. Il y a nettement des périodes pendant lesquelles l'ion est « piégé » à la surface de l'électrode, et d'autres pendant lesquelles l'ion diffuse plus librement. Le phénomène de diffusion a déjà été étudié dans les matériaux poreux [183–185] et chargés [186]. Ici, on peut donc observer également le phénomène d'électrosorption

lors du processus transitoire. Le temps d'électrosorption est de l'ordre de la nanoseconde. L'ion observé ici est un contre-ion pour l'électrode positive, il est donc cohérent que le temps passé électrosorbé soit relativement long. Quand l'ion est électrosorbé, le nombre de coordination par le carbone fluctue autour d'une valeur moyenne élevée. Le site dans lequel l'ion est adsorbé dans ce cas précis est de type creux. Quand l'ion n'est plus piégé, le nombre de coordination par le carbone diminue. Le nombre de solvation évolue de façon opposée au nombre de coordination. Quand ce dernier diminue, le nombre de solvation augmente, et inversement. Ainsi, les atomes de carbone « compensent » la perte des molécules de solvant, ou vu autrement, le nombre de solvation diminue pour « compenser » l'électrosorption. Les nombres de coordination par le carbone sont plus élevés que les nombres de solvation car les atomes de carbone sont beaucoup moins volumineux que les molécules de solvant. Dans la partie suivante, nous proposons une généralisation du phénomène de diffusion-électrosorption observé en figure 7.1.

## 7.2 | Simulations à l'équilibre et diffusion

### 7.2.1 | Fonctions de corrélation et temps de résidence

Afin de mieux caractériser l'électrosorption et de généraliser l'étude du temps passé par les molécules adsorbées dans un pore, il est intéressant de calculer des fonctions de corrélation. Pour ce faire, il est nécessaire de travailler sur des systèmes à l'équilibre. Nous utilisons donc des simulations réalisées par Mathieu Salanne. Les temps de simulation sont d'environ 15 ns ; de longues simulations sont requises étant donné que des contre-ions sont électrosorbés sur des temps de l'ordre de la nanoseconde (cf. partie précédente). Un supercondensateur aux électrodes de CDC-1200 est mis en contact avec 384 paires d'ions [BMI][PF<sub>6</sub>] et 3584 molécules d'acétonitrile, et soumis à trois ddp différentes maintenues constantes : 0 V, 1 V, 2 V (les charges peuvent fluctuer, cf. chapitre 3). Nous avons choisi de calculer des fonctions d'autocorrélation continues  $F_C(t)$  [187–189] définies par :

$$F_C(t) = \frac{\langle h_C^i(t) h_C^i(0) \rangle}{\langle h_C^i(0)^2 \rangle} \quad (7.1)$$

où  $h_C^i(t)$  est la fonction renseignant sur la présence continue de l'espèce  $i$  dans un pore. Les quatre types de pores décrits précédemment (cf. chapitre 4, partie 4.3) sont distingués. Pour chacun de ces  $i$ ,  $h_C^i(t) = 1$  si la molécule est dans le pore à l'instant  $t$ , et ne l'a pas quitté depuis l'instant initial,  $h_C^i(t) = 0$  sinon. On parle de fonction « continue », par opposition à une fonction d'autocorrélation « intermittente », car la possibilité pour la molécule d'être à nouveau adsorbée après avoir quitté un pore n'est pas considérée.

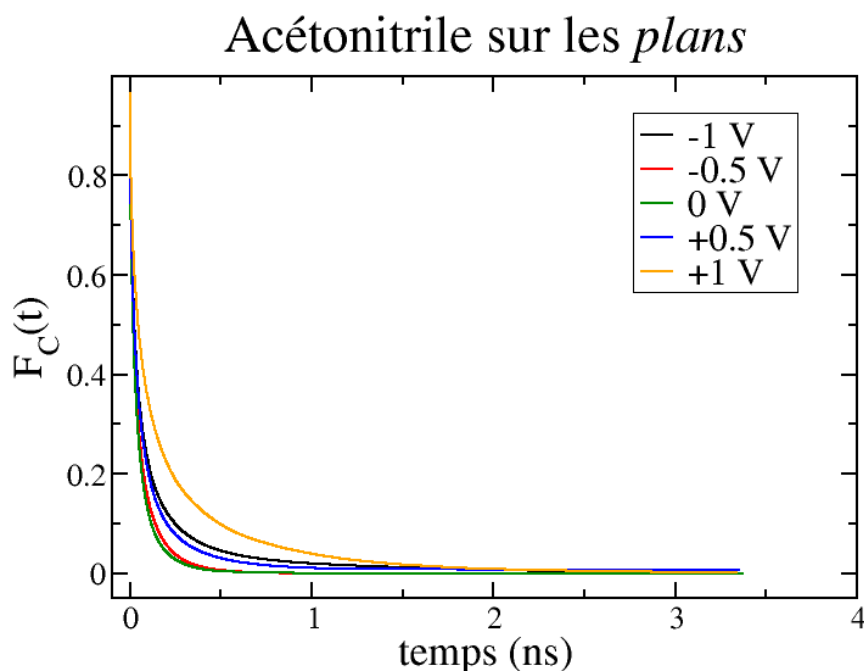


FIGURE 7.2 | Fonctions de corrélation continues pour les molécules de solvant quand celles-ci sont dans des sites de type plan, qui sont les plus nombreux dans l'électrode. Différents potentiels sont étudiés.

Les résultats pour les pores de type plan sont présentés en figures 7.2 et 7.3. Les plans étant les sites les plus nombreux (cf. chapitre 4, partie 4.3.2), ce sont ceux sur lesquels la statistique est meilleure. Les potentiels négatifs correspondent à la situation où l'électrode de droite est polarisée négativement, plus ou moins fortement, et inversement pour les potentiels positifs. Par défaut, les courbes au potentiel de 0 V sont celles de l'électrode de gauche ; elles sont confondues avec celles à 0 V de l'électrode de droite. Pour l'acétonitrile, la ddp n'a pas d'effet particulier sur les temps de résidence dans les pores, en accord avec le fait que l'acétonitrile n'est pas chargé. La décroissance de la fonction de corrélation continue est très légèrement plus lente aux potentiels extrêmes, auxquels il est logique que l'électrosorption soit plus forte, et donc que le temps de résidence des molécules électrosorbées dans un pore soit plus long.

Les ions présentent des fonctions de corrélation très différentes du solvant. Il semble de plus que les anions et les cations aient des comportements différents. Quand les anions sont dans l'électrode positive, la fonction de corrélation ne tend pas vers 0, témoignant du fait qu'une partie d'entre eux est « piégée ». À l'inverse, les anions dans l'électrode négative ne semblent pas piégés ; il est bon de garder à l'esprit que la statistique pour ce cas est assez faible, cette dernière conclusion est donc à considérer avec mesure. Quand les cations sont dans l'électrode négative, ils ne semblent jamais piégés. L'ordre de décroissance des

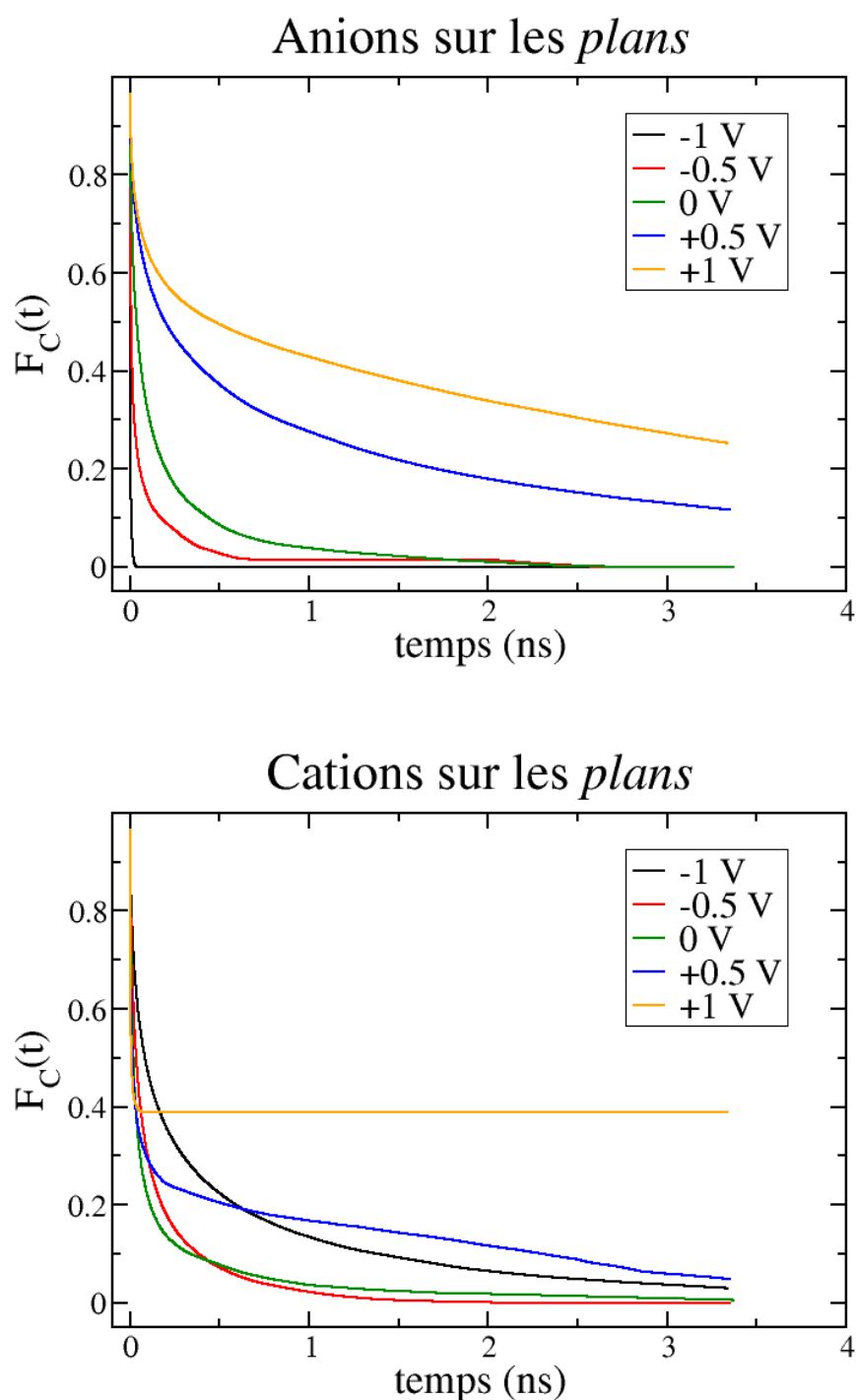


FIGURE 7.3 | Fonctions de corrélation continues pour les anions et les cations, quand ceux-ci sont dans des sites de type plan, qui sont les plus nombreux dans l'électrode. Différents potentiels sont étudiés.

fonctions de corrélation est cohérent : plus le potentiel est grand en valeur absolue, plus la décroissance est lente, témoignant d'un temps de résidence plus long. Enfin, quand les

cations sont dans l'électrode positive, ils semblent davantage piégés que les anions. Ceci est peut-être dû à leur forme plus complexe où chacun des trois éléments du cation a la possibilité d'être électroadсорbé. À nouveau, le nombre de cations en situation de co-ions adsorbés dans les sites de type plan étant faible, cette dernière conclusion est à considérer avec précaution.

Comme les fonctions de corrélation ne sont pas exponentielles, il n'est pas aisé de définir de façon précise des temps de résidence absolus pour chaque situation. Pour les anions, quand ils sont des co-ions, il est tout de même en général possible d'intégrer les courbes précédentes et d'analyser les limites aux grands temps. Pour les cations, la plupart des intégrales sont divergentes : elle n'ont pas de limite et des temps de résidence ne peuvent être précisément quantifiés. Les valeurs de temps de résidence obtenues pour les anions quand ils sont co-ions sont présentées dans le tableau 7.1. Il apparaît que plus le potentiel de l'électrode est défavorable, moins les temps de résidence des anions dans les pores sont longs, ce qui est cohérent.

-1 V	-0.5 V	0 V	+0.5 V	+1 V
2.8 ps	76 ps	166 ps	-	-

Tableau 7.1 | Temps de résidence obtenus à partir des intégrales des fonctions de corrélation continues pour les anions, dans les sites de type plan.

En résumé, il n'est pas aisé d'obtenir des données quantitatives sur les temps de résidence. La question de la définition du critère de l'électrosorption n'est pas aisée : qu'est-ce exactement qu'être piégé ? Il serait également intéressant d'examiner l'électrosorption indépendamment du type de site de confinement, afin d'avoir davantage de statistique. En effet, c'est presque toujours dans les plans que les temps de résidence sont les plus longs. Il n'est pas possible de découpler l'effet de la taille des zones plan de la valeur des temps de résidence. Qualitativement, nous sommes tout de même en mesure de conclure que, quand le potentiel de l'électrode est favorable à la charge de l'ion, le temps d'électrosorption est plus long que quand il est défavorable. Dans le chapitre précédent (cf. partie 6.1.5), nous avons appris qu'un grand potentiel avait pour effet de faciliter les déplacements des co-ions. Les résultats de ce chapitre sont donc en accord.

### 7.2.2 | Déplacements quadratiques moyens

En dynamique moléculaire, sur des simulations à l'équilibre, la mobilité des espèces peut être décrite par le calcul des déplacements quadratiques moyens (en anglais, « Mean

« Square Displacement », ou « MSD »), définis par :

$$\langle \Delta \mathbf{r}'(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\substack{i=1 \\ i \in \text{elec.}}}^N (\mathbf{r}'_i(t) - \mathbf{r}'_i(0))^2 \quad (7.2)$$

$N$  étant soit le nombre d'anions soit le nombre de cations,  $\mathbf{r}'$  comprend les composantes  $x$  et  $y$  (les résultats sont identiques en  $z$ , mais il est préférable de calculer le coefficient de diffusion uniquement selon les directions où l'électrode est infinie grâce aux conditions aux limites périodiques).

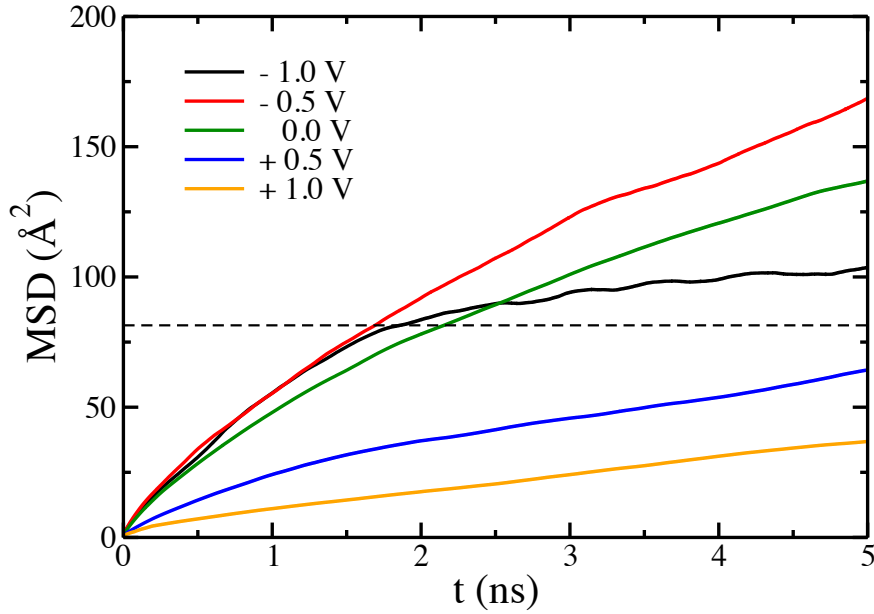


FIGURE 7.4 | Déplacements carrés moyens en fonction du temps à différents potentiels, pour les anions.

Les informations microscopiques des déplacements quadratiques moyens peuvent être reliées au coefficient de diffusion macroscopique  $D$  selon l'équation suivante [190] :

$$\langle \Delta \mathbf{r}'(t)^2 \rangle = 2dDt \quad (7.3)$$

avec  $t$  le temps et  $d$  la dimensionnalité du système. Dans les électrodes poreuses complexes telles que les nôtres, la dimensionnalité est inférieure à trois dimensions et délicate à évaluer [191, 192]. Comme nous considérons les déplacements dans les directions  $x$  et  $y$ ,  $d = 2$  ici. Les figures 7.4 et 7.5 présentent les MSD à différents potentiels d'électrode respectivement pour les anions et les cations dans l'électrode, en fonction du temps. Les traits pointillés correspondent à la taille moyenne de pore au carré. Nous ne sommes

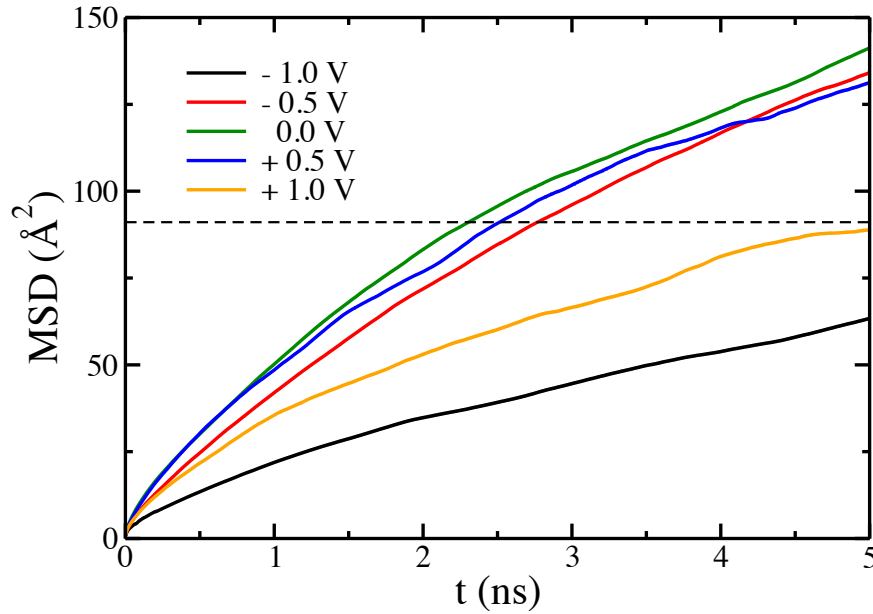


FIGURE 7.5 | Déplacements carrés moyens en fonction du temps à différents potentiels, pour les cations.

pas en mesure d'affirmer qu'un régime diffusif est atteint à la fin de la simulation et par conséquent nous comparons les courbes de manière qualitative. Les allures non linéaires des courbes, notamment au niveau de la sortie du pore (intersection entre les traits pointillés et les courbes pleines) laissent penser que le régime est sous-diffusif, comme c'est le cas dans les systèmes contraints.

Les irrégularités dans les processus de diffusion ont été décrites de façon théorique et sont résumées par Metzler et Klafter dans [193]. Des formalismes avec des propagateurs ont été développés pour les régimes sous-diffusifs et super-diffusifs. Dans le cas de régimes sous-diffusifs, la modification des propriétés de transport peut provenir de :

- l'obstruction mutuelle des espèces diffusantes, comme dans la « single-file diffusion », qui correspond au mouvement à une dimension d'espèces dans des pores étroits [194–197] décrite pour les zéolithes par exemple [198]. On a alors :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta \mathbf{x}(t)^2 \rangle \propto \sqrt{t} \quad (7.4)$$

- la restriction des trajectoires à des zones poreuses aléatoires, qui conduit à des situations où les ions peuvent être piégés dans le réseau poreux. Des distributions de temps d'attente peuvent décrire ce piégeage [193].

Ici, globalement, après 2 ns, quand les MSD intersectent la taille de pore moyenne au carré, les espèces concernées changent de pore, si l'on considère que la taille moyenne des pores correspond à la distance entre deux pores. Ce temps est bien du même ordre de grandeur que le temps d'électrosorption constaté en début de chapitre. Pour les anions, la courbe à  $-1$  V semble atteindre une saturation, comme on pouvait le voir sur les temps de résidence. D'une part, les anions dans l'électrode à  $-1$  V sont peu nombreux, d'autre part, une partie d'entre eux est peut-être piégée. Il n'est pas possible de prévoir si la situation serait différente en simulant un temps plus long. Les pentes des courbes des MSD semblent en accord avec les courbes des temps de résidence. Pour les anions, la diffusion est de plus en plus faible selon que l'on suit les potentiels :  $-0.5$  V,  $0$  V,  $+0.5$  V,  $+1$  V. Pour les fonctions de corrélation décrivant les temps de résidence et qui tendent vers  $y = 0$ , l'ordre de décroissance dans la zone où  $x = 0$  est le même selon que l'on suit ces potentiels. Pour les cations, la diffusion semble plus importante aux potentiels de  $0$  V,  $+0.5$  V et  $-0.5$  V qu'aux potentiels extrêmes de  $+1$  V et  $-1$  V. On retrouve le même ordre que pour les temps de résidence.

### 7.2.3 | Propriétés d'équilibre et processus transitoires

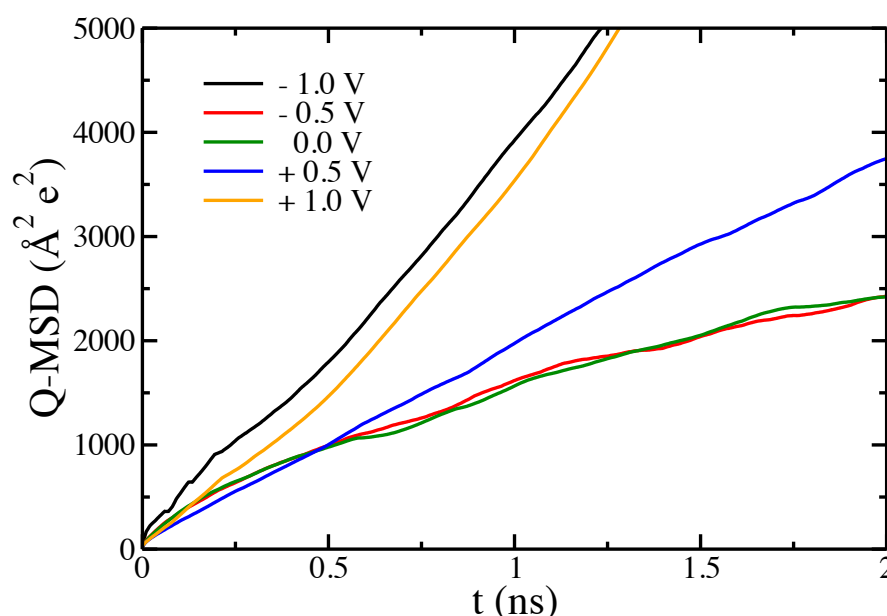


FIGURE 7.6 | Déplacements carrés moyens multipliés par la charge des anions et des cations en fonction du temps à différents potentiels, pour l'obtention de la conductivité [199, 200].



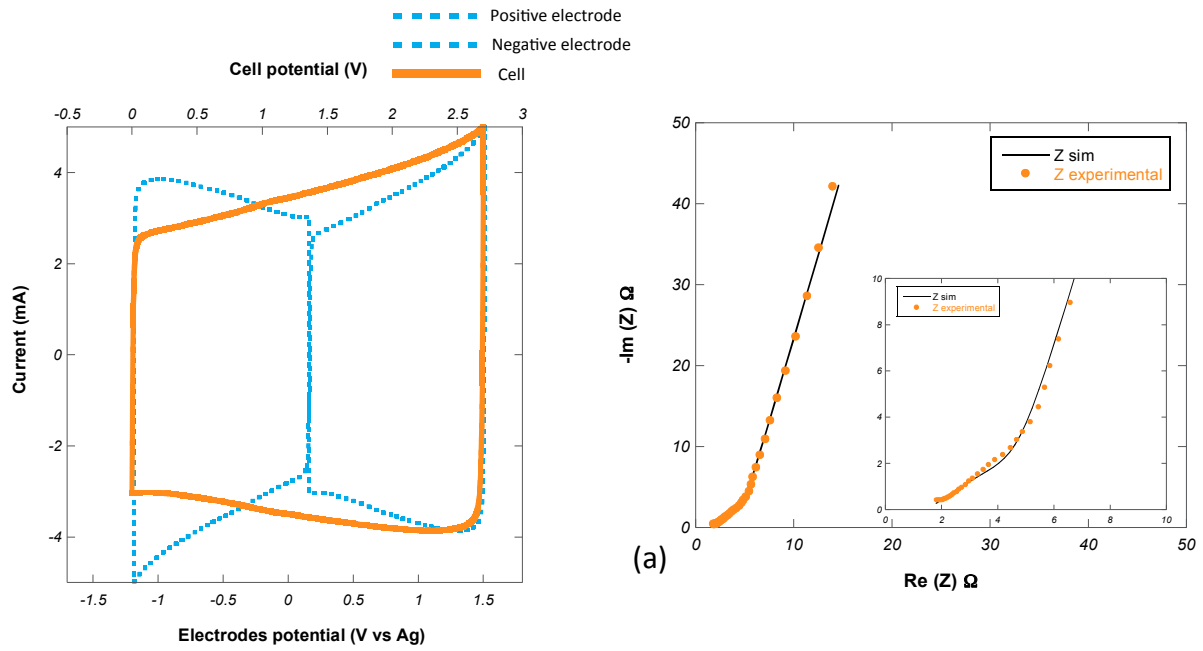


FIGURE 7.7 | Mesures électrochimiques sur un supercondensateur de CDC de taille de pore moyenne 0,9 nm. La capacité mesurée est de 110 F/g et la résistivité est de 60  $\Omega\cdot\text{cm}$ .

Afin d'accéder à des conductivités, il est nécessaire de relier les MSD à la charge, par la formule de type Green-Kubo suivante [199,200] :

$$K = \frac{\beta e^2}{V} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{4t} \langle \left| \sum_i q_i \Delta \mathbf{r}'_i(t) \right|^2 \rangle \quad (7.5)$$

avec  $K$  la conductivité,  $\beta = 1/k_B T$ ,  $V$  le volume de l'électrode,  $e$  la charge électronique,  $\Delta \mathbf{r}'_i(t)$  est le déplacement de l'ion  $i$ , ayant une charge formelle  $q_i$  au temps  $t$ . Les résultats sont montrés en figure 7.6. À 0 V, la résistivité calculée est de 100  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Expérimentalement, il est également possible de réaliser des mesures de résistivité. Les mesures ont été faites par Barbara Daffos au laboratoire CIRIMAT (cf. figure 7.7). Sur un supercondensateur de CDC de taille de pore moyenne 0,9 nm, la capacité obtenue est de 110 F/g et la résistivité est de 60  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Les deux valeurs obtenues soit par la modélisation soit par l'expérience sont donc du même ordre de grandeur et en bon accord. En remarque, nous pouvons en outre évaluer des résistivités à partir des résistances linéiques trouvées grâce au modèle de ligne à transmission présenté au chapitre 5, dans le cas du liquide ionique pur et au cours du processus de charge : pour le CDC-1200, on obtient 48  $\Omega\cdot\text{cm}$ , valeur du même ordre de grandeur que les précédentes.

Rappelons l'expression de la charge totale (équation 7.6) du modèle de ligne à transmission détaillé en partie 5.1.1 du chapitre 5 et en annexe G :

$$Q(t) = Q_{max} \left[ 1 - A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \quad (7.6)$$

À partir la conductivité obtenue grâce aux Q-MSD à 0 V, on peut calculer aisément une résistivité puis une résistance, respectivement en prenant l'inverse puis en normalisant par la taille et la surface de l'électrode. On peut ensuite insérer la valeur de la résistance dans l'équation 7.6, comme on le faisait avec le paramètre  $R_l$  au chapitre 5 (il intervient dans les constantes  $A_1$  et  $A_2$ , qui varient en  $1 + \frac{1}{R_l^{1/2}}$  ainsi que dans les constantes  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , qui varient en  $R_l$ ). Il est possible alors de tracer  $Q(t)$  à partir de ce  $R_l$  calculé (la même valeur est prise pour les deux tranches de l'électrode) et de prédire l'évolution de la charge sur les électrodes de carbone lors des processus transitoires : la figure 7.8 présente la comparaison entre les valeurs de charge obtenues par simulation (noir) avec les valeurs de charge prédites par l'utilisation de la valeur de la conductivité obtenue à partir des MSD (rouge), pour l'électrode positive. L'accord est très bon. Il est donc possible, par des simulations à l'équilibre, des calculs de MSD et de conductivité, de prédire le comportement des supercondensateurs lors des processus transitoires hors-équilibre. Cette comparaison permet en outre de valider à nouveau notre méthodologie pour simuler le processus de charge, ainsi que le fait que les temps simulés sont suffisants. Nous obtenons enfin ici une élégante illustration du théorème de fluctuation-dissipation.

L'examen des trajectoires individuelles des espèces de l'électrolyte au cours des simulations hors-équilibre a permis de mettre en évidence les déplacements de type diffusion-électrosorption. À partir de là, la question est de généraliser l'étude de l'électrosorption au sein de l'électrode, et du temps associé, et cela passe nécessairement par le calcul de fonctions de corrélation, à partir de longues simulations d'équilibre, réalisées dans les conditions réalistes de la méthode des électrodes polarisables. Les conclusions obtenues sont les suivantes : plus le potentiel est élevé, plus l'espèce de charge opposée à l'électrode reste longtemps électrosorbée, et moins l'espèce de même charge que l'électrode reste longtemps électrosorbée. Le calcul des déplacements quadratiques moyens a permis de confirmer ces observations. Enfin, l'obtention d'une valeur de conductivité ouvre une nouvelle voie pour la prédiction du comportement des supercondensateurs lors des processus transitoires hors-équilibre.

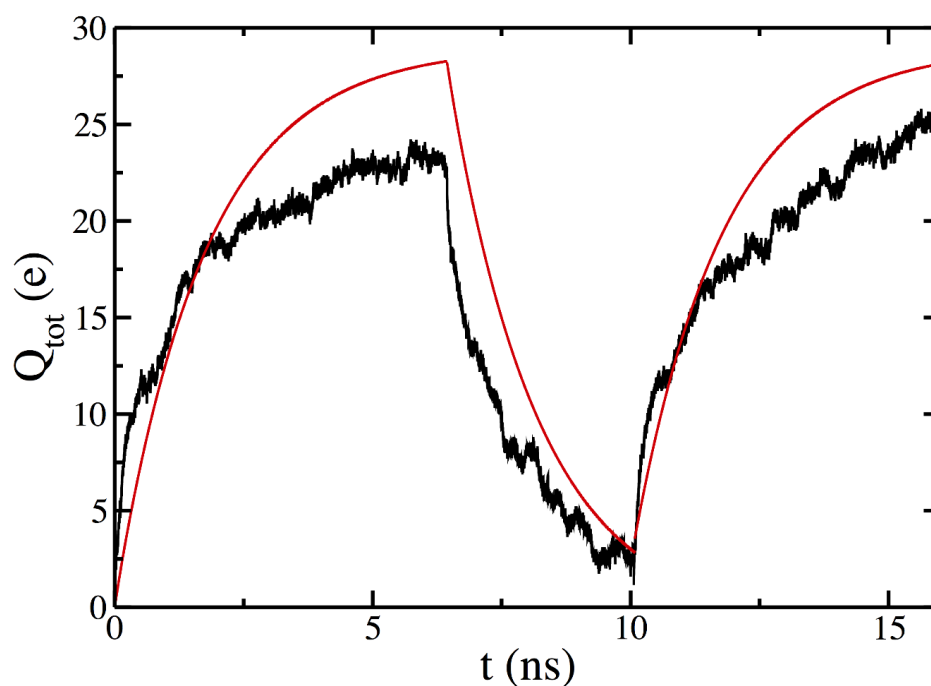


FIGURE 7.8 | Comparaison des valeurs de la charge totale sur l'électrode positive lors des simulations successives des processus de charge, décharge, recharge (noir) avec les valeurs prédites par l'utilisation de la valeur de la conductivité obtenue à partir des MSD et insérée dans l'expression de la charge issue du modèle de ligne à transmission (rouge), détaillé en partie 5.1.1 du chapitre 5 et en annexe G.

---

## Conclusion

Les travaux précédemment menés au laboratoire avaient porté sur les propriétés d'équilibre et les caractéristiques structurales des supercondensateurs. Dans ce travail, grâce à la modélisation, les propriétés dynamiques des supercondensateurs ont été étudiées de façon exhaustive. Des électrodes nanoporeuses, à la structure complexe, plus réalistes que les structures idéales de type nanotubes de carbone ou graphène ont été utilisées. La méthodologie choisie permettant de maintenir une différence de potentiel constante entre les électrodes alors que les charges fluctuent sur les atomes de carbone a également été garante du caractère réaliste de nos travaux. Nous utilisons ainsi la simulation pour sonder l'échelle moléculaire à laquelle l'expérience a plus difficilement accès. La complémentarité des deux approches n'est plus à démontrer de nos jours.

Ainsi, trois structures différentes d'électrodes ont été caractérisées par la variété des types de pores qui les composent. Nous avons de cette façon pu déterminer l'influence de la structure du matériau sur la dynamique. Les processus transitoires de charge et de décharge ont été étudiés, en présence ou non de solvant, et ce à de plus ou moins grandes différences de potentiel. Il a été découvert que des valeurs de potentiel élevées accélèrent la dynamique, d'une certaine façon à l'instar du solvant, dont la présence rend moins fortes les interactions entre les ions, jouant ainsi le rôle de lubrifiant. Nous avons également pu mettre en évidence les étapes clés du processus de charge des supercondensateurs, symétrique à celui de décharge : le mécanisme étape par étape, par ordre de phénomènes identifiés comme plus ou moins rapides, a été élucidé. Connaître à présent cette séquence d'événements permet de mieux maîtriser les processus hors-équilibre.

Enfin, le transport des espèces chargées a été étudié par des simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre. Connaître des valeurs de coefficients de diffusion des ions, des valeurs de conductivité, dans les milieux poreux chargés, permet de mieux appréhender l'adsorption et le déplacement des espèces chargées dans des conditions très particulières. Une question restera cependant en suspens : le temps d'adsorption est-il à relier davantage à une force électrostatique, ou à une gêne stérique provoquée par un milieu très confiné ? Les deux effets se produisent de manière corrélée. Quoi qu'il en soit, cette meilleure connaissance des phénomènes de transport est aujourd'hui d'importance majeure pour la compréhension du fonctionnement du supercondensateur dans sa globalité.

L'ensemble des résultats de ce travail permet par conséquent d'aboutir à présent à une maîtrise très fine des phénomènes dynamiques en jeu dans les supercondensateurs à l'échelle microscopique. Celle-ci est une étape incontournable sur le chemin de la conception de supercondensateurs plus performants, un défi substantiel dans le domaine du stockage de l'énergie.

---

## Perspectives

Dans cette partie intitulée « Perspectives », nous décrivons ce qu’il sera souhaitable d’approfondir par la suite.

Pour compléter la compréhension du mécanisme de diffusion-électrosorption, il serait intéressant de calculer des énergies d’adsorption des ions sur les électrodes, éventuellement par des méthodes de chimie quantique, permettant des niveaux de description de la matière plus précis. En effet, cela permettrait d’éclaircir la question de l’interaction préférentielle des ions avec le carbone ou des ions entre eux (pour cet aspect, nous pourrions calculer des énergies d’interaction entre les différents couples).

En ce qui concerne le matériau, il serait intéressant de travailler avec davantage de structures d’électrodes, en particulier de construire des électrodes aux tailles de pores moyennes plus petites, avec lesquelles les expérimentateurs travaillent. Pour ce faire, nous pourrions utiliser des potentiels de type REBO [201,202] ou LCBOP [203]. Nous pourrions également étudier d’autres structures poreuses de carbone, mais davantage ordonnées [204, 205], telles que celles synthétisées sur des matrices de zéolithes [206, 207], et qui présentent des performances particulièrement intéressantes. Ajouter des défauts sur les matériaux serait également à prendre en compte, afin de rationaliser les effets positifs ou négatifs de ceux-ci sur la capacité et la puissance. Enfin, il serait intéressant de travailler avec des électrodes plus profondes (dans la direction  $z$ ), afin de savoir quelle est la part des effets d’interface dans nos mesures étant donnée la géométrie des systèmes que nous utilisons.

En ce qui concerne les électrolytes, il serait bon d’en étudier davantage, puisqu’ils sont extrêmement nombreux [208], et qu’ils jouent un rôle particulièrement important dans les performances du supercondensateur [209], au même titre que le matériau. Envisager une étude de tous les électrolytes existants est impossible et une première étape serait de simuler des électrolytes pour lesquels les cations et les anions ont des tailles différentes de celles du [BMI][PF<sub>6</sub>]. Par exemple, le TSFI est un anion classiquement utilisé [210] dans les expériences, et le simuler permettrait de faire d’autres comparaisons entre théorie et expériences. Le TFSI est un anion de taille relativement grande, avec globalement cinq centres de charge. Il faudrait donc introduire un modèle à gros grains plus complexe que celui que nous utilisons, qui ne contient que trois sites au maximum. Une autre possibilité est de choisir de réaliser des simulations « tout-atome », c’est-à-dire sans modèle à gros

grains, Même si celles-ci sont extrêmement coûteuses en temps de calcul à l'heure actuelle, elles sont plus précises.

Pour une meilleure description de l'électrolyte, nous pourrions également envisager de prendre en compte la polarisabilité électronique, avec des champs de force adaptés [211–215]. À nouveau, cela augmenterait le temps de calcul nécessaire pour mener à bien les simulations. Il est possible que la nécessité d'inclure la polarisation dépende de l'ion étudié [216] : par exemple, la prise en compte des effets de polarisation est sûrement davantage nécessaire pour l'électrolyte [EMI][TFSI] que pour l'électrolyte [BMI][PF<sub>6</sub>].

En outre, les simulations que nous avons réalisées avec solvant ont été faites avec de l'acétonitrile. Il serait intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus avec un autre solvant, par exemple le carbonate de propylène, également très utilisé dans les expériences. De plus, différentes concentrations de solvant seraient à étudier.

Enfin, diversifier la nature du matériau d'électrode est à envisager. En particulier, les matériaux présentant des pseudo-capacités, tels que le MnO<sub>2</sub> [217], et pour lesquels les mécanismes en jeu sont encore mal compris [218], suscitent de plus en plus d'intérêt. Approfondir les études déjà proposées [219] par des analyses précises du type de celles réalisées dans le domaine de la catalyse est un projet ambitieux mais qui aurait toute sa place dans la recherche sur la compréhension du fonctionnement et l'amélioration des performances des supercondensateurs.

## Annexe A

# Courbes de masse *vs* charge obtenues par la modélisation

Des courbes de variation de masse à partir des supercondensateurs modélisés ont été calculées pour une comparaison avec l'EQCM et sont présentées en figure [A.1](#). Les détails de la modélisation sont exposés dans le chapitre [3](#) et le lecteur est invité à s'y reporter pour davantage de précisions. Les courbes présentées ici sont calculées sur toute la durée de simulation du régime transitoire, l'état stationnaire n'étant atteint que pour la valeur de charge la plus élevée. Pour l'électrode négative (en rouge), le système subit une variation de potentiel de type chronoampérométrie de 0 V à  $-0,5$  V et pour l'électrode positive (en noir), une variation de 0 V à  $+0,5$  V. Pour le liquide ionique solvaté, le même sens de variation pour la masse sous l'effet d'une ddp pour l'électrode positive est observé. Pour le liquide ionique pur, le sens de variation de la masse donné par l'EQCM est retrouvé pour les deux électrodes. Comme les systèmes modélisés sont relativement petits en volume, la statistique n'est pas optimale pour permettre l'obtention de courbes de variation de masse aussi « lisses » que celles de l'EQCM (cf. figure [2.7](#) du chapitre [2](#)). Plusieurs simulations seraient nécessaires pour confirmer l'allure de cette courbe.



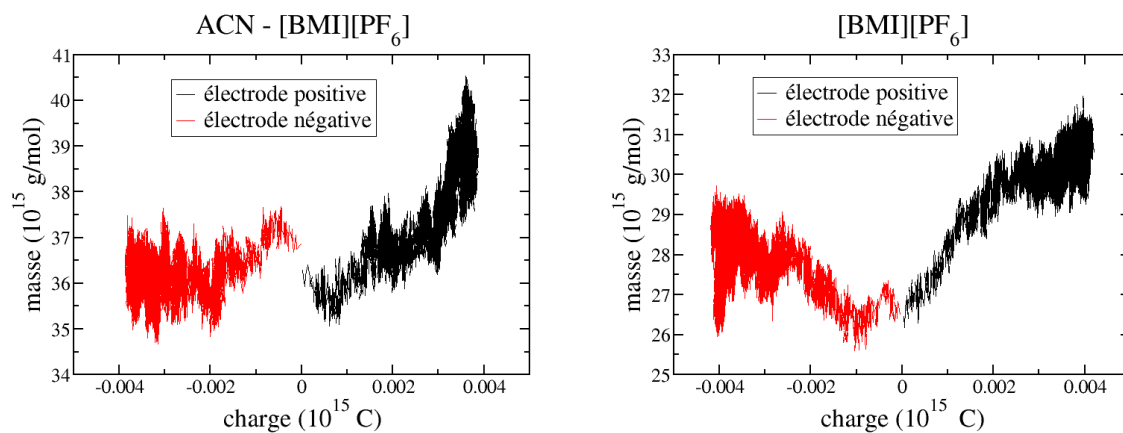


FIGURE A.1 | Variation de masse dans le système correspondant à celui de la figure 2.7 : CDC à taille de pore moyenne de 0.9 nm en contact soit avec une solution de ACN - [BMI][PF<sub>6</sub>] (à gauche), soit avec le [BMI][PF<sub>6</sub>] pur (à droite). Pour l'électrode négative (en rouge), le système subit une variation de potentiel de type chronoampérométrie de 0 V à -0,5 V et pour l'électrode positive (en noir), une variation de 0 V à +0,5 V.

## Annexe B

### Nanotubes de carbone

Le travail décrit dans cette annexe a été réalisé en collaboration avec Théodorus de Bruin de l'IFP Energies Nouvelles. La question qui se pose ici quand un ion est adsorbé dans un nanotube de carbone est de savoir où exactement se trouve la charge induite par la présence de l'ion. Dans une première approximation proposée par Jover *et al.* [220], il est possible de supposer que la charge induite est également répartie sur tout le nanotube. Le code de simulation dont nous disposons au laboratoire est capable de montrer quels sont exactement les carbones affectés par la présence d'un ion.

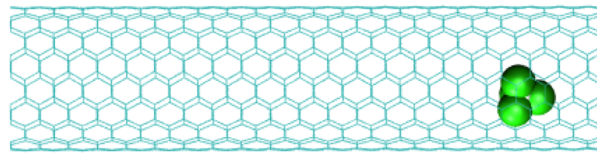


FIGURE B.1 | Un nanotube de carbone contenant un ion.

Le système étudié est reproduit en figure B.1 (cf. également partie 3.1.1 du chapitre 3). Il est composé d'un nanotube de carbone initialement neutre dans lequel un ion est placé. Pour assurer l'électroneutralité, un second nanotube (non montré ici) contenant un ion de charge opposée à la véritable charge est placé à une distance suffisamment éloignée du premier nanotube pour qu'il n'y ait pas d'interaction. Les configurations sont issues de [220]. Quatre tailles de nanotubes ont été étudiées. Ces nanotubes sont classiquement appelés en fonction de la taille de leur diamètre : « 07-07 », « 09-09 », « 11-11 » et « 13-13 ». Leurs caractéristiques sont reportées dans le tableau B.1.

Dénomination du nanotube	07-07	09-09	11-11	13-13
Diamètre (nm)	0,949	1,22	1,492	1,763
Nombre d'atomes de C	588	756	924	1092

Tableau B.1 | Caractéristiques des nanotubes. Les appellations « 07-07 », « 09-09 », « 11-11 » et « 13-13 » correspondent au diamètre du nanotube.

Les ions étudiés sont représentés en figure B.2, issue de [220]. Ces ions ont été choisis car ils constituent les liquides ioniques les plus classiques et les paramètres de champ de force pour les modéliser sont disponibles [221–225].

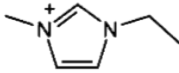
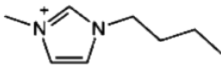
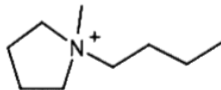
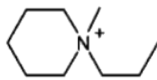
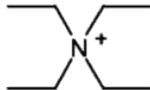
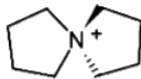
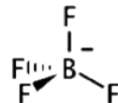

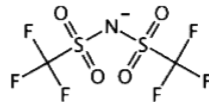
Ion	Structure
EMIM <sup>+</sup> ethyl- methylimidazolium	
BMIM <sup>+</sup> <i>n</i> -butyl- methylimidazolium	
PYR14 <sup>+</sup> <i>n</i> -butyl- methylpyrrolidinium	
PIP <sub>13</sub> <sup>+</sup> <i>n</i> -propyl- methylpiperidinium	
TEA <sup>+</sup> tetraethylammonium	
SBP <sup>+</sup> spirobipyrrolidinium	
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> tetrafluoroborate	
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> hexafluorophosphate	
TFSI <sup>-</sup> bis(trifluoromethyl- sulfonyl)amide	

FIGURE B.2 | Six cations et trois anions sont étudiés. À chaque fois, seul un ion est placé dans le nanotube.

L'objectif n'étant pas d'étudier la dynamique du système, les calculs sont réalisés pour une seule configuration du système : ils ne comportent qu'un seul pas de temps. La configuration est extraite d'une simulation de dynamique moléculaire dans l'ensemble thermodynamique NVT à  $T=298$  K [226]. Il n'y a pas de conditions aux limites périodiques. Le calcul que nous réalisons est de type « potentiel constant » (cf. chapitre 3, partie 3.3.2). Sur cette configuration unique, la valeur choisie pour le potentiel, défini à une constante près, n'influence pas les valeurs des charges du nanotube qui nous intéressent ici.

Les résultats montrent que le nombre de carbones réellement affectés par les différents ions dans les nanotubes est très petit : la charge totale du nanotube est très localisée, comme le montre le tableau B.2. Pour chaque taille de nanotube et chaque ion, le nombre de carbones portant 90% de la charge totale du nanotube est calculé, et les pourcentages de carbones correspondants sont reportés. La moyenne réalisée sur tous les ions indique que plus la taille du nanotube est grande, plus un grand nombre de carbones est chargé. Le type d'ion affecte peu le nombre de carbones réagissant à la présence de l'ion.

	TEA	BMIM	EMIM	PYR <sub>14</sub>	PIP <sub>13</sub>	SBP	PF <sub>6</sub>	TSFI	BF <sub>4</sub>	moyenne
07-07	26,5	29,3	28,9	27,2	27,4	27,4	26,5	27,6	25,7	27,4
09-09	33,2	34,4	34,1	33,9	33,6	32,8	32,7	31,7	29,9	32,9
11-11	38,4	37,3	38,5	38,3	38,5	38,4	37,4	39,0	35,0	37,9
13-13	42,9	41,8	41,9	43,2	43,5	43,1	41,4	42,2	39,5	42,2

Tableau B.2 | Pourcentage de carbones portant 90% de la charge totale. La moyenne est réalisée sur tous les ions.

Un autre résultat intéressant est présenté en figure B.3 avec l'exemple de l'anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> : pour les petits nanotubes (07-07), les charges forment un anneau autour de l'ion. Pour les nanotubes 09-09, cet anneau peut toujours être observé, mais avec moins d'intensité du côté le plus éloigné de l'ion. Pour les nanotubes plus grands, la charge est portée par seulement quelques atomes de carbone proches de l'ion. La taille du nanotube a donc une influence « géométrique » sur la localisation de la charge.

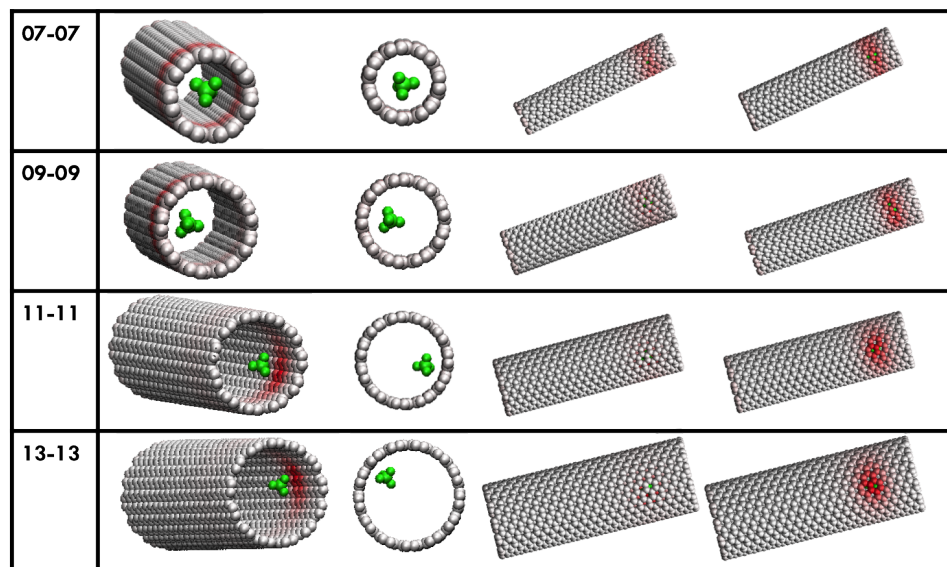


FIGURE B.3 | Différentes vues des quatre tailles de nanotubes contenant un anion  $\text{BF}_4^-$ . Selon la taille du nanotube, un nombre de carbones plus ou moins grand se trouve chargé.

## Annexe C

### Systèmes non symétriques

Une simulation de charge à la ddp de 4 V a été réalisée sur un système aux électrodes de CDC-1200 placées non symétriquement par rapport au plan médian entre les électrodes, c'est-à-dire que l'électrode de droite est la translatée de l'électrode de gauche. En figure C.1, la valeur de la charge au cours du temps dans l'électrode positive (la charge sur l'électrode négative est exactement opposée) est comparée à la valeur de la charge dans le cas où les deux électrodes sont placées symétriquement.

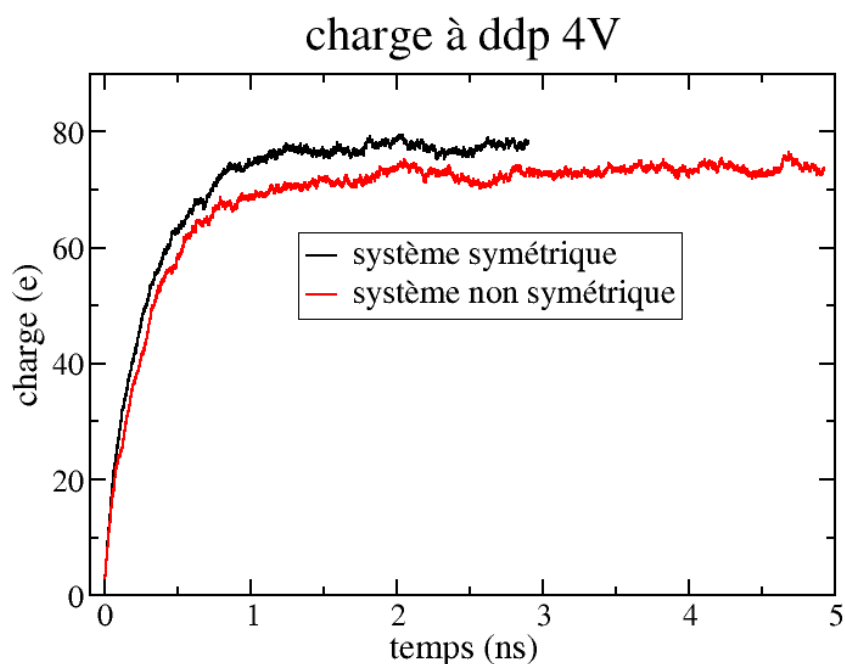


FIGURE C.1 | Comparaison de la valeur de la charge sur les atomes de carbone de l'électrode positive pour deux types de supercondensateurs : dans le « système symétrique », le plan médian entre les électrodes de CDC est un plan de symétrie, dans le « système non symétrique », l'électrode de droite est la translatée de l'électrode de gauche. Les valeurs de charge sont sensiblement identiques.

La différence entre les valeurs plateau des deux courbes de charge est de moins de 10 e, ce qui est faible, dans la mesure où quand l'on charge un même système à partir

de configurations de départ différentes, l'écart sur les charges totales obtenu est de quelques  $e$  seulement (cf. annexe [H](#)). Nous considérons par conséquent que l'influence de la disposition des électrodes positive et négative de CDC sur la dynamique de charge est faible. Cependant, pour pouvoir tirer les conclusions les plus précises possibles sur les comportements des co-ions et des contre-ions, travailler avec des « systèmes symétriques » permet de s'affranchir d'une différence de configuration entre électrode positive et négative. Nous travaillons donc dans cette Thèse avec des systèmes symétriques.

## Annexe D

# Variations de température pour les simulations dans l'ensemble NVE

Au cours des simulations de charge et de décharge réalisées dans l'ensemble thermodynamique NVE, des variations de température sont observées. L'effet de la température a été assez peu étudié dans la littérature [227]. Dans cette partie, nous proposons des modèles simples montrant que les ordres de grandeur de ces évolutions de températures sont attendues. Les résultats ont été obtenus en collaboration avec Simon Gourdin, doctorant au laboratoire.

### Modélisation du système et hypothèses

Un supercondensateur est assimilé à deux électrodes planes de graphène, en contact avec le liquide ionique pur [BMI][PF<sub>6</sub>]. Il est représenté par un condensateur en série avec une résistance, le condensateur étant considéré idéal ( $C_{diff} = C_{int} = C_{id}$ ). La résistance vient donc du liquide ionique.

Lors du processus de charge simulé soit par la méthode des charges fixes, soit par la méthode du potentiel constant, nous allons considérer les trois instants clés suivants :

- à  $t = t_0$ , le système est à l'équilibre avec des charges nulles sur l'électrode, à une température  $T(t_0)$  choisie par l'utilisateur.
- à  $t = t_1$ , chaque atome de carbone de l'électrode a une charge de 0,01 e, les espèces de l'électrolyte n'ont pas encore été déplacées.

La variation d'énergie entre ces deux derniers états est notée  $\Delta_{t_0}^{t_1} E_{totale}$  et  $T(t_1) - T(t_0) = 0$ . Nous appelons vitesse d'échauffement initiale la dérivée à droite de la température en fonction du temps (la dérivée à gauche est nulle) :

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{t_1^+} \quad (D.1)$$

- à  $t = t_\infty$ , la simulation est terminée, le système a atteint un nouvel état d'équilibre. La variation d'énergie entre ces deux derniers états est notée  $\Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{totale}$ . La variation



de température associée est appelée échauffement final :

$$\Delta_{t_1}^{t_\infty} T = T(t_\infty) - T(t_0) \quad (\text{D.2})$$

## D.1 | Simulations à charge constante

Lors des simulations menées à charges fixes, l'augmentation de température observée est très importante. Pour le cas d'une charge de 0,01 e par carbone imposée à l'électrode positive, présenté au paragraphe précédent, la température initiale  $T(t_0)$  est de 400 K, et après seulement 1 ps, elle est de 25 000 K (cf. figure D.1). Des températures non physiques sont donc extrêmement rapidement observées avec cette méthode.

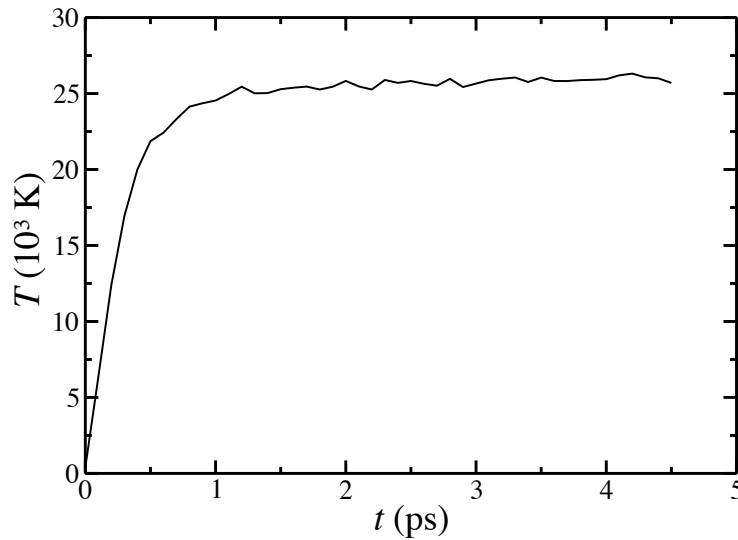


FIGURE D.1 | Augmentation de température typiquement observée dans les simulations à charges fixes. Pour le cas d'une charge de 0,01 e par carbone imposée à l'électrode positive, la température initiale  $T(t_0)$  est de 400 K, et après seulement 1 ps, elle est de 25 000 K. Le supercondensateur simulé est constitué d'électrodes de CDC-1200 en contact avec l'électrolyte [BMI][PF<sub>6</sub>].

### Estimation de l'énergie injectée et échauffement initial

Calculons la variation de l'énergie du système entre  $t_0$  et  $t_1$ , correspondant à l'instant suivant l'introduction des charges sur les électrodes de carbone. Cette variation est non nulle puisqu'elle correspond à une perturbation.

$$\Delta_{t_0}^{t_1} E_{\text{totale}} = \Delta_{t_0}^{t_1} E_{\text{potentielle}} + \Delta_{t_0}^{t_1} E_{\text{cinétique}} \quad (\text{D.3})$$

Les vitesses des particules du fluide ne varient pas encore juste après l'introduction des charges, donc :

$$\Delta_{t_0}^{t_1} E_{cinétique} = 0 \quad (D.4)$$

On a alors :

$$\Delta_{t_0}^{t_1} E_{totale} = \Delta_{t_0}^{t_1} E_{potentielle} \quad (D.5)$$

En ce qui concerne l'énergie potentielle, nous pouvons la décomposer de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \Delta_{t_0}^{t_1} E_{potentielle} &= \Delta_{t_0}^{t_1} E_{potentielle}(\text{électrolyte/électrode}) \\ &\quad + \Delta_{t_0}^{t_1} E_{potentielle}(\text{électrolyte/électrolyte}) \\ &\quad + \Delta_{t_0}^{t_1} E_{potentielle}(\text{électrode/électrode}) \end{aligned} \quad (D.6)$$

Nous allons examiner ces termes un à un. Nous pouvons tout d'abord noter que les deux derniers sont exclusivement d'origine électrostatique, alors que le premier ne l'est que partiellement.

Le liquide est, avant introduction des charges, organisé de manière symétrique par rapport au plan médian entre les deux électrodes. Le potentiel électrique créé par les charges est antisymétrique par rapport à ce même plan, car le plan médian est un plan d'antisymétrie pour les charges ajoutées. L'énergie potentielle d'interaction entre les charges du liquide et les charges des parois est donc nulle, par symétrie.

$$\Delta_{t_0}^{t_1} E_{potentielle}(\text{électrolyte/électrode}) = 0 \quad (D.7)$$

A  $t = t_1$ , les positions des molécules de l'électrolyte n'ont pas été modifiées, donc on a :

$$\Delta_{t_0}^{t_1} E_{potentielle}(\text{électrolyte/électrolyte}) = 0 \quad (D.8)$$

Le seul terme contribuant à l'énergie potentielle est donc celui correspondant à l'interaction entre les charges des deux électrodes. Il correspond à l'énergie d'un condensateur plan, ayant entre ses armatures un milieu de permittivité diélectrique de 1, la polarisabilité électronique de l'électrolyte n'étant pas prise en compte. Cette énergie est nulle avant l'application perturbative des charges, le condensateur étant déchargé à  $t_0$  et à l'équilibre :

$$\Delta_{t_0}^{t_1} E_{potentielle}(\text{électrode/électrode}) = \frac{\sigma^2 L S}{2\varepsilon_0} \quad (D.9)$$

avec  $\sigma$  la charge surfacique des électrodes,  $L$  la distance entre les deux électrodes,  $S$  leur surface, et  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide. On a donc finalement :

$$\Delta_{t_0}^{t_1} E_{totale} = \frac{\sigma^2 L S}{2\varepsilon_0} \quad (D.10)$$

L'application numérique donne  $\Delta_{t_0}^{t_1} E_{totale} = 9,6 \cdot 10^{-16}$  J.

Pour résumer, juste après l'introduction des charges, si l'électrolyte n'a pas eu le temps de s'adapter, il n'y a pas de contribution autre qu'électrostatique à l'énergie totale du système. En imposant des valeurs fixées aux charges, on ajoute au système de l'énergie, comme s'il n'y avait pas d'électrolyte entre les bornes du supercondensateur. On ajoute donc l'énergie correspondant à celle d'un condensateur plan, de même taille et charge que la cellule de simulation. Cette énergie potentielle injectée est très grande.

Nous pouvons estimer l'échauffement au début de la simulation, juste après l'ajout des charges, et dans les 250 premières femtosecondes de simulation, à partir de l'effet Joule. Par définition, on a pour la puissance injectée :

$$\begin{aligned} P_{injectée} &= \frac{\partial E_{electrostatique}}{\partial t} = - \int_V \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} dV \\ &= - \int_V K \mathbf{E}^2 dV = - \int_V K \frac{\sigma^2}{\varepsilon_0^2} dV = -KV \frac{\sigma^2}{\varepsilon_0^2} \end{aligned} \quad (D.11)$$

avec  $\mathbf{j}$  le courant,  $\mathbf{E}$  le champ électrique uniforme dans les électrodes,  $V$  le volume d'électrolyte et  $K$  sa conductivité.

On remarque que cette dernière expression peut aussi être vue comme l'énergie électrostatique injectée divisée par le temps caractéristique de dissipation du champ électrique (aussi appelé temps de Maxwell-Wagner ou temps de Debye, cf. partie du chapitre 1), c'est-à-dire :

$$\frac{\sigma^2 KV}{\varepsilon_0^2} = \frac{\sigma^2 L S / 2\varepsilon_0}{\varepsilon_0 / K} = \frac{\Delta_{t_0}^{t_1} E_{totale}}{\tau_{MW}} \quad (D.12)$$

Nous pouvons estimer la conductivité électrique  $K$  par la relation de Nernst-Einstein :

$$K = \frac{\rho_+ q_+^2 D_+ + \rho_- q_-^2 D_-}{k_B \times T} \quad (D.13)$$

avec  $\rho_{\pm}$  la densité ionique,  $q_{\pm} = \pm z e$  la charge des ions,  $z$  étant la valence, et  $D_{\pm}$  leur coefficient de diffusion.

Si on se place à un temps très court après l'application de la différence de potentiel, on peut supposer que la température reste proche de sa valeur initiale  $T$ , et donc que la conductivité électrique  $K$ , la capacité calorifique  $C_V$  et les coefficients de diffusion  $D_{\pm}$  ne varient pas avec la température au cours de la simulation.

Comme il y a exactement le même nombre d'anions et de cations, on peut remplacer la densité ionique par :  $\rho_{\pm} = N_{\pm}/V = N_{ion}/2V$ . Si l'on suppose maintenant que les deux types d'ions ont le même coefficient de diffusion  $D$  (dans le cas présent, d'après [126]  $D_+ = 1,99.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $D_- = 2,22.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ), on peut simplifier la conductivité électrique en :

$$K = \frac{N_{ion} z^2 e^2 D}{V k_B T} \quad (\text{D.14})$$

L'application numérique donne  $K = 2,3 \text{ S.m}^{-1}$ , en parfait accord avec la valeur déterminée dans [8] à partir des déplacements quadratiques moyens pondérés par les charges des ions. D'autre part, comme :

$$P_{injectée} = \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t_1^+} \cdot C_V \quad (\text{D.15})$$

connaître la capacité calorifique du système nous permet d'accéder à la vitesse d'échauffement initiale.

Nous pouvons estimer la capacité calorifique du système en nous plaçant dans l'hypothèse du gaz parfait et en comptant pour chaque degré de liberté  $1/2 k_B$ . Les atomes de l'électrode sont fixes, donc aucun degré de liberté n'y est associé ; les anions, sphériques dans le modèle à gros grains que nous utilisons, ont seulement des degrés de liberté translationnels ; les cations ont des degrés de liberté translationnels et rotationnels (on rappelle que l'on considère que seul un changement dans les vitesses affecte l'énergie du système, et non un changement des positions).

$$C_V \approx 3N_+ k_B + \frac{3}{2} N_- k_B = \frac{9}{4} N_{ion} k_B \quad (\text{D.16})$$

L'application numérique donne  $C_V = 3,72.10^{-20} \text{ J.K}^{-1}$ . En combinant les équations D.12 et D.15, avec  $\sigma = 4,4.10^{19} \text{ e.m}^{-2}$  pour la charge surfacique, et la ddp  $V$  valant 1 V dans l'exemple de la figure D.1, nous pouvons évaluer que  $\left. \frac{dT}{dt} \right|_{t_1^+} = 6720 \text{ K/ps}$ . Les résultats de simulation montrent qu'après 250 fs, la température atteint 2800 K, ce qui donne un rythme d'échauffement initial de 9600 K/ps. Les deux valeurs sont en très bon accord compte tenu de la simplicité du modèle proposé dans cette partie.

**Estimation de l'énergie finale et échauffement final**

Plaçons-nous maintenant à  $t = t_\infty$ . Longtemps après l'application des charges, l'électrolyte s'est réorganisé, les cations (respectivement, les anions) compensant les charges de l'électrode négative (respectivement, positive). On a cette fois, d'après la conservation de l'énergie :

$$\Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{totale} = \Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{potentielle} + \Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{cinétique} = 0 \quad (\text{D.17})$$

Pour l'énergie potentielle, on a essentiellement des contributions électrostatiques. Des termes non électrostatiques évoluent mais sont très faibles et donc négligeables, puisqu'il n'y a pas de compression des molécules, pas de liaison chimique défavorable par exemple. On a alors :

$$\begin{aligned} \Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{potentielle} &= \Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{potentielle}(\text{électrostatique}) \\ &= \frac{1}{2} \Delta_{t_1}^{t_\infty} \varepsilon_0 \iiint_V \mathbf{E}^2 dV \end{aligned} \quad (\text{D.18})$$

avec  $\mathbf{E}$  le champ électrique. Si de plus on considère que le champ électrique s'annule dans le supercondensateur sur une distance caractéristique  $\delta$ , la différence d'énergie potentielle vaut alors :

$$\Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{potentielle}(\text{électrostatique}) = -\frac{\sigma^2(L - 2\delta)S}{2\varepsilon_0} \quad (\text{D.19})$$

Dans le cas où  $\delta$  tend vers 0 (c'est-à-dire pour les grandes distances  $L_z$  entre les électrodes), on constate que l'on a :

$$\Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{potentielle}(\text{électrostatique}) = -\Delta_{t_0}^{t_1} E_{totale} \quad (\text{D.20})$$

et donc :

$$\Delta_{t_0}^{t_1} E_{totale} = \Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{cinétique} \quad (\text{D.21})$$

peut se simplifier en :

$$\Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{totale} \approx \Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{cinétique} \quad (\text{D.22})$$

L'énergie potentielle injectée avec l'introduction des charges est donc convertie en fin de simulation en énergie cinétique.

En ce qui concerne l'énergie cinétique, comme l'électrolyte est globalement et localement immobile, il n'y a pas de terme de type énergie cinétique du centre de masse, que ce soit de rotation ou de translation : toute l'énergie cinétique est donc sous forme thermique. De plus, d'après le théorème d'équipartition de l'énergie, l'énergie thermique peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{cinétique} = \Delta_{t_1}^{t_\infty} E_{thermique} = \frac{9}{4} N_{ions} k_B \Delta_{t_1}^{t_\infty} T \quad (\text{D.23})$$

Avec  $N_{ions}$  le nombre total d'ions,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $\Delta_{t_1}^{t_\infty} T$  l'échauffement

final, et  $9/2N_{ions}$  le nombre de degrés de liberté du système.

On peut donc évaluer l'échauffement final pour des simulations à charges constantes de la façon suivante :

$$\Delta_{t_1}^{t_\infty} T = \frac{2\sigma^2(L - 2\delta)S}{9N_{ions}k_B\epsilon_0} \quad (D.24)$$

Si l'on fait tendre  $\delta$  vers 0, c'est-à-dire toujours dans l'hypothèse où la distance  $L_z$  entre les électrodes est grande, on a :

$$\Delta_{t_1}^{t_\infty} T = \frac{2\sigma^2LS}{9N_{ions}k_B\epsilon_0} \quad (D.25)$$

L'application numérique donne  $\Delta_{t_1}^{t_\infty} T = 45\,000$  K. L'accord avec la valeur donnée par la simulation ( $\Delta_{t_1}^{t_\infty} T = 25\,000$  K, cf. figure D.1) est bon, puisque l'ordre de grandeur est respecté, malgré la simplicité du modèle utilisé. Dans la simulation, cette température est atteinte après environ 1 picoseconde, temps du même ordre de grandeur que  $\tau_{MW}$ , temps de diminution du champ électrique dans la cellule, ou temps de Maxwell-Wagner, qui vaut ici 4 ps (avec la valeur 1 pour la permittivité diélectrique relative, et d'après l'équation 1.1 du chapitre 1). Notre modèle permet donc d'évaluer le temps caractéristique de l'échauffement dans les simulations à charges fixes.

Pour résumer, à la fin de la simulation, le champ électrique dans la cellule de simulation s'est pratiquement annulé, car l'électrolyte s'est réorganisé près des électrodes. Il y a donc beaucoup moins d'énergie électrostatique qu'à l'instant suivant l'ajout des charges. Comme l'énergie totale du système doit être conservée, si l'énergie électrostatique a diminué au cours de la simulation, c'est qu'une autre énergie a augmenté : c'est l'énergie cinétique, ici microscopique. L'énergie cinétique microscopique dans un système localement au repos est l'énergie d'agitation thermique.

## D.2 | Simulations à potentiel constant

L'évolution des températures pour deux simulations à potentiel constant à partir du même système est donnée en figure D.2. Aux temps courts, c'est-à-dire dans les 100 premières picosecondes pour une charge avec une différence de potentiel appliquée de 1 V, la température qui était initialement de 400 K atteint 429 K ; elle augmente donc de 0,29 K/ps. Pour une charge avec une différence de potentiel de 4 V, après 100 ps la température vaut 575 K ; elle augmente donc de 1,75 K/ps. Les températures finales dans ces deux cas sont d'environ 480 K et 780 K. Nous montrons dans cette partie que cette augmentation de température est associée à la création d'un courant le long de la cellule selon la loi d'Ohm, et qu'elle est expliquée par une dissipation de l'énergie par effet Joule,

comme pour l'échauffement initial des simulations à charge constante.

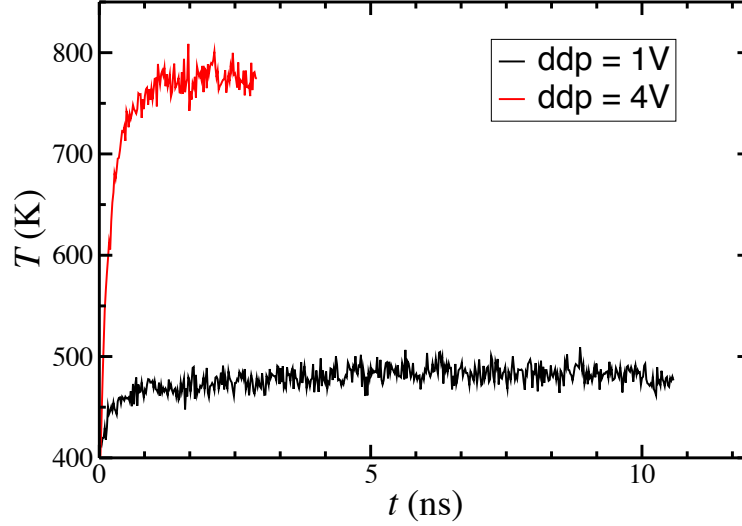


FIGURE D.2 | Evolution des températures pour deux simulations à potentiel constant à des ddp de 1 V et 4 V. Le supercondensateur simulé est constitué d'électrodes de CDC-1200 en contact avec l'électrolyte [BMI][PF<sub>6</sub>].

### Estimation de l'échauffement initial

La vitesse d'échauffement initial peut être estimée à partir de la variation de chaleur injectée  $dQ/dt$  (le travail du système est nul puisque l'on est à volume fixé), qui est égale à la puissance électrique délivrée par l'électrolyte. À partir de  $P = U.I$ , on calcule la variation de puissance :

$$dP = \mathbf{E} dL_z \cdot \mathbf{j} dS = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} dV \quad (\text{D.26})$$

avec  $\mathbf{E}$  le champ électrique,  $L_z$  la distance entre les électrodes,  $\mathbf{j}$  le courant,  $S$  la surface d'une électrode, et  $V$  est le volume d'électrolyte. Comme le potentiel est une fonction affine d'une direction, tant que l'électrolyte ne s'est pas réorganisé, et ne varie pas dans les deux autres, on a :

$$\mathbf{E} = -\mathbf{grad} V = -\Delta\Psi/L \quad (\text{D.27})$$

pour le champ électrique imposé à l'électrolyte par l'électrode. La loi d'Ohm microscopique donne :  $\mathbf{j}_{el} = K\mathbf{E}$ . On peut donc écrire :

$$P_{el} = \int_V K (\mathbf{E})^2 dV = K \left( \frac{\Delta\Psi}{L} \right)^2 V \quad (\text{D.28})$$

En identifiant  $P_{el}$  et  $dQ/dt$ , on obtient :

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{t_1^+} = \frac{1}{C_V} \frac{dQ}{dt} = \frac{KV}{C_V} \left( \frac{\Delta\Psi}{L} \right)^2 \quad (D.29)$$

En utilisant les équations (3.15) et (3.17) précédemment obtenues pour  $K$  et  $C_V$ , on obtient :

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{t_1^+} = \frac{4}{9} z^2 \left( \frac{e\Delta\Psi}{k_B T} \right)^2 T \frac{D}{L^2} \quad (D.30)$$

L'application numérique ( $T = 400$  K,  $L_z = 9,53$  nm, et  $D = 2,05.10^{-10}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) donne une vitesse d'échauffement de 0,33 K.ps<sup>-1</sup> pour une différence de potentiel de 1 V, et, pour une différence de potentiel de 4 V, une vitesse d'échauffement de 5,28 K.ps<sup>-1</sup>. L'accord est très bon avec la vitesse d'échauffement de la simulation à la ddp de 1 V. Notre modèle surestime la température pour les simulations à potentiel plus élevé, probablement car un certain nombre d'hypothèses relativement fortes ont été émises. Il est important de remarquer que si nos simulations présentaient l'échauffement prédit par le modèle de cette partie, les températures finales de nos simulations à potentiel élevé seraient très importantes et donc assez peu raisonnables.

### Estimation de l'échauffement final

Nous pouvons estimer l'échauffement final des simulations à potentiel constant de la façon suivante : si l'on charge un circuit RC à potentiel constant, on injecte une énergie électrique valant :

$$E_{injectée} = Q.U = C_{id}U^2 \quad (D.31)$$

La part d'énergie stockée correspond à :

$$E_{stockée} = \frac{C_{id}U^2}{2} \quad (D.32)$$

La part d'énergie dissipée vaut donc :

$$E_{dissipée} = E_{injectée} - E_{stockée} = \frac{C_{id}U^2}{2} \quad (D.33)$$

Cette énergie dissipée est transformée en chaleur, et donc, comme  $E_{dissipée} = C_V \Delta_{t_1}^{t_\infty} T$ , on a :

$$\Delta_{t_1}^{t_\infty} T = \frac{2C_{id}U^2}{9N_{ions}k_B} \quad (D.34)$$

En prenant comme capacité idéale  $C_{id} = 87$  F/g [6], on obtient  $\Delta_{t_1}^{t_\infty} T = 170$  K. Ce résultat est en bon accord avec l'augmentation de température de 80 K observée dans notre simulation à la ddp de 1 V, étant donné que la capacité idéale de 87 F/g a été calculée à



partir des systèmes chargés équilibrés par la méthode des charges constantes, avec laquelle un état d'équilibre est atteint beaucoup plus rapidement. Il est donc probable que cette capacité soit plus grande que celle de nos simulations réalisées exclusivement à potentiel constant, expliquant ainsi la surestimation en température.

En termes de temps caractéristique, l'échauffement final se fait approximativement sur le même temps caractéristique que la charge à 1 V, c'est-à-dire sur quelques centaines de picosecondes (cf. chapitre 5).

Il est finalement légitime de se demander si la différence essentielle entre les simulations réalisées à potentiel constant et celles réalisées à charge constante est donc la température. Pour répondre à cette question, nous réalisons une simulation à charge constante avec un « rescaling » des vitesses à chaque pas permettant de maintenir artificiellement la température à 400 K. Quand nous comparons les valeurs de nombres d'ions dans les électrodes entre cette situation et la simulation à ddp constante de 1 V (où la température reste proche de 400 K), nous nous apercevons qu'ils sont différents, et donc qu'il n'y a pas que la température qui différencie les deux méthodes.

Symétriquement, nous réalisons également une simulation du processus de charge de 0 V à 1 V, en maintenant la ddp constante et en imposant une température non physique de 25 000 K. La charge sur les atomes de carbone du supercondensateur est alors totalement irrégulière, oscillant entre 0 e par carbone et une vingtaine d'électrons par carbone pour l'électrode positive. La charge n'est donc pas du tout fixe et la moyenne n'est pas proche de 0.01 e, valeur de la charge par carbone qui correspond environ à un potentiel de 1 V. Cette seconde observation confirme à nouveau qu'il y a une profonde différence méthodologique entre charges fixes ou potentiel constant.

## Décharges

Nous constatons que l'échauffement accompagnant les processus de décharge est légèrement moins important que l'échauffement accompagnant les processus de charge. Par exemple, pour le CDC-1200 en contact avec l'électrolyte pur [BMI][PF<sub>6</sub>], à 400 K, la charge à la ddp de 2 V donne une température finale de 510 K ( $\Delta_{t_1}^{\infty} T = 110$  K). À l'issue de la décharge, on a  $T = 590$  K, c'est-à-dire  $\Delta_{t_1}^{\infty} T = 80$  K. Ceci peut s'expliquer en considérant que la charge n'est pas totale. Un modèle  $RC$  simple donne les relations suivantes :

$$q = CU ; E_{injectée} = qU = CU^2 ; E_{stockée} = \frac{CU^2}{2} \quad (D.35)$$

avec  $U$  la tension aux bornes du circuit condensateur. Dans le cas d'un processus de charge non totale, on a  $q' = CU'$ , où  $U'$  est la tension aux bornes du condensateur à la fin

de la charge partielle. On a alors :

$$E_{stockée} = \frac{CU'^2}{2} \text{ et } E_{injectée} = q'U = CU'U, \text{ avec } U' \leq U \quad (\text{D.36})$$

Le rapport  $E_{stockée}/E_{injectée}$  donne  $U'/2U \leq 1/2$ . Lors du processus de charge partielle, moins de la moitié de l'énergie injectée est stockée, plus de la moitié de l'énergie injectée est dissipée. Lors du processus de décharge suivant la charge, il n'est pas possible de dissiper plus d'énergie que celle qui a été stockée à la charge, donc moins de la moitié de l'énergie est dissipée, et par conséquent le système présente un échauffement moins important à la décharge qu'à la charge.

### Effet du solvant sur la température

Les échauffements sont nettement moins importants dans les systèmes avec acétonitrile par rapport aux systèmes sans solvant. Par exemple, pour des simulations de charge de 0 V à 1 V, pour le CDC-1200, on a pour l'électrolyte pur  $\Delta_{t_1}^{t_\infty} T = 80$  K, alors que  $\Delta_{t_1}^{t_\infty} T = 20$  K avec acétonitrile. Or, il y a quatre fois plus de molécules dans les systèmes avec acétonitrile disponibles pour dissiper l'énergie. Ces échauffements moins importants avec solvant sont donc cohérents.

Pour conclure, dans cette annexe, nous avons expliqué de manière simple l'origine des élévations de température dans les simulations réalisées à charges fixes ou à potentiel constant dans l'ensemble thermodynamique NVE. Les raisonnements demeurent valables pour des électrodes poreuses suffisamment espacées l'une de l'autre. En effet, si les électrodes sont suffisamment espacées, leur géométrie locale importe peu, la majorité des phénomènes se déroulant « dans la masse » (ceci est vrai uniquement à charge constante ; à potentiel constant, la différence de potentiel est entre l'électrode et la solution). Les modèles proposés permettent de prédire des valeurs numériques dont l'ordre de grandeur est toujours en accord avec les simulations. Nous avons également mis en évidence les différents temps caractéristiques associés aux phénomènes d'échauffement.



## Annexe E

### Simple marche de potentiel ou marches successives

Afin de valider la méthodologie de l'application d'une marche de potentiel pour simuler l'étape de charge, décrite au chapitre 3, partie 3.3.2, nous avons comparé deux simulations, sur des CDC-1200 en contact avec l'électrolyte [BMI][PF<sub>6</sub>] solvaté dans l'acétonitrile :

- une charge à la ddp de 1 V avec une marche de potentiel de 0 à 1 V
- deux charges successives avec deux marches de potentiel de plus petite amplitude : l'une de 0 V à 0,5 V, l'autre de 0,5 V à 1 V, une fois que l'état stationnaire à 0,5 V a été atteint (aux alentours de 5,4 nanosecondes).

La figure E.1 montre la valeur des charges sur les atomes de carbone de l'électrode positive pour les deux méthodes. Les états stationnaires atteints par la méthode de la marche unique ou de la double marche ont la même valeur de charge. En ce qui concerne les énergies dissipées, quantifiables par la température finale des systèmes, elles sont assez proches dans les deux cas : à la fin de la simulation de charge à la ddp de 1 V par une unique marche de potentiel, la température finale est de 320 K ; elle est de 314 K dans le cas des deux marches. Nous nous apercevons également que l'état stationnaire est atteint plus rapidement avec la simple marche. Il est donc raisonnable de simuler l'étape de charge avec une unique marche de potentiel, prenant en compte les contraintes de temps de calcul qui nous sont imposées.

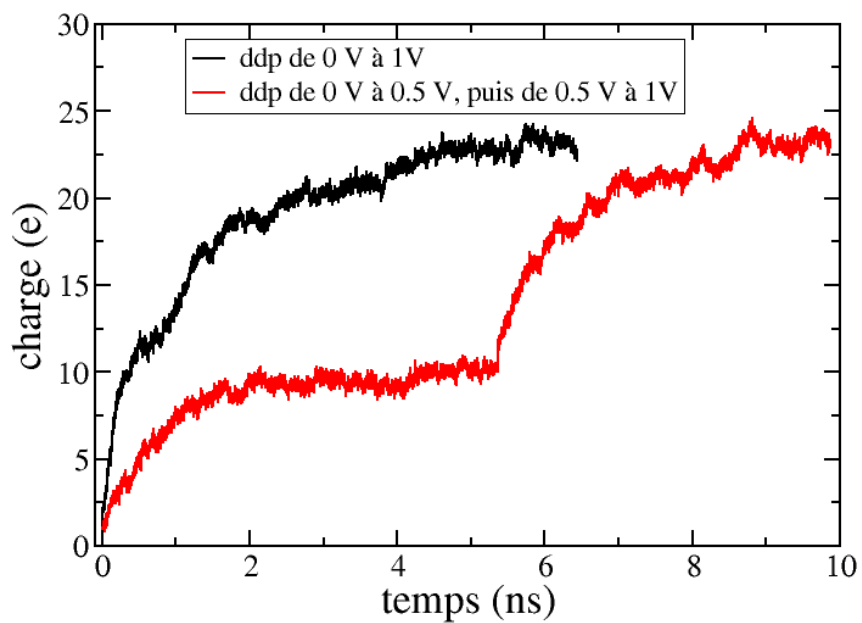


FIGURE E.1 | Comparaison de la valeur de la charge sur les atomes de carbone de l'électrode positive pour deux simulations : l'une avec une charge de 0 V à 1 V, l'autre avec deux charges successives, de 0 V à 0,5 V, puis de 0,5 V à 1 V.

# Rampes de potentiel et processus transitoires

En sus des simulations réalisées avec une marche de potentiel, nous avons fait quelques simulations avec des « rampes de potentiel ». Comme pour les expériences de voltammétrie cyclique, nous choisissons une valeur de potentiel initiale et une valeur finale ainsi que le nombre de pas pour la simulation, correspondant au temps de simulation. Ainsi, à chaque pas, une marche de potentiel infinitésimale est appliquée. Pour des raisons de coût de simulation, les vitesses de balayage que nous avons choisies sont tout de même très grandes (cf. figure F.1) par rapport aux vitesses de balayage des expériences (10 mV/s). Les densités de courant que nous obtenons sont bien plus importantes que les densités de courant obtenues expérimentalement, qui sont de l'ordre de la dizaine de mA/cm<sup>2</sup> [82]. Il est par conséquent légitime de penser que le système ne peut pas atteindre l'état stationnaire après chaque nouvelle sollicitation en potentiel. Des résultats de simulations à 5 V/ns ont été publiés dans la littérature par l'équipe de A. Kornyshev [177] : un pore en fente est soumis à plusieurs cycles charge-décharge, et les densités ioniques sont étudiées. Elles sont très dépendantes de la vitesse de cyclage, ce qui est en accord avec les résultats que nous obtenons avec les simulations à différentes valeurs de potentiel (cf. chapitre 5).

En figure F.1, les densités de courant en fonction du potentiel sont présentées pour trois situations, où les CDCs sont en contact avec le liquide ionique pur [BMI][PF<sub>6</sub>]. Comme trouvé par nos simulations avec une marche de potentiel, le CDC-800 est moins performant que le CDC-1200, la forme du voltammogramme témoignant d'une résistance plus importante. Si l'on compare les deux vitesses de balayage appliquées au CDC-1200, la vitesse la plus lente permet d'obtenir un voltammogramme légèrement plus proche de l'idéalité, ce qui a du sens, puisque plus la vitesse de balayage est lente, plus le système a le temps de s'adapter à la perturbation, et meilleur est le stockage de l'énergie.

Pour continuer à exploiter l'intérêt de cette méthodologie à rampes de potentiel, il serait intéressant de réaliser d'autres vitesses de balayage, en particulier plus lentes.

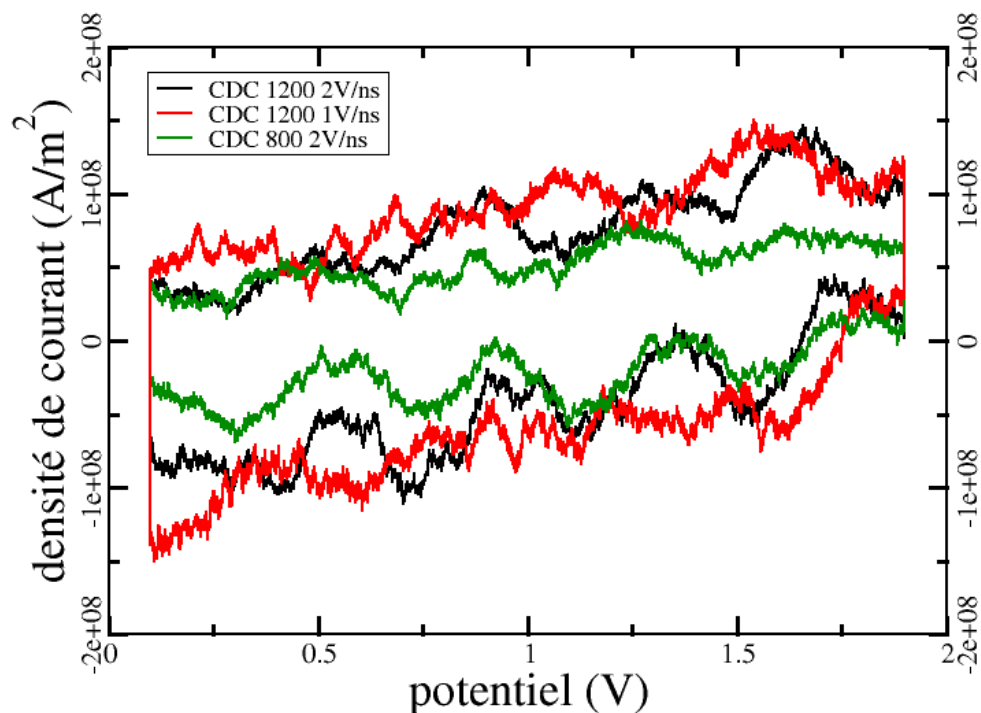


FIGURE F.1 | Voltammogrammes obtenus par simulation de dynamique moléculaire. Trois systèmes ont été étudiés : le CDC-1200 en contact avec le liquide ionique pur [BMI][PF<sub>6</sub>] à deux vitesses de balayage différentes (1 V/ns et 2 V/ns) et le CDC-800 en contact avec le liquide ionique pur [BMI][PF<sub>6</sub>] à la vitesse de balayage de 2 V/ns. Comme attendu, le CDC-800 est moins performant que le CDC-1200.

## Annexe G

### Modèle de ligne à transmission

Dans cette annexe, nous présentons les résultats analytiques pour le processus de charge du circuit équivalent décrit dans la figure 5.4 du chapitre 5. À partir de l'impédance associée à chaque composant, à savoir  $R_{bulk}$ ,  $R_l$ ,  $1/jC_1\omega$  et  $1/jC_2\omega$ , et leur combinaison en série et en parallèle, l'impédance globale de la cellule de simulation vaut :

$$Z(\omega) = \frac{(j\omega)^2 R_l (R_{bulk} + 2R_l) C_1 C_2 + j\omega [(R_{bulk} + 2R_l) C_1 + (R_{bulk} + 4R_l) C_2] + 2}{(j\omega)^2 R_l C_1 C_2 + j\omega (C_1 + C_2)} \quad (G.1)$$

Dans l'espace de Fourier, la charge totale  $Q$  des électrodes est liée au potentiel  $V$  :

$$Q(\omega) = \frac{I(\omega)}{j\omega} = \frac{V(\omega)}{j\omega Z(\omega)}, \quad (G.2)$$

en utilisant la définition de l'impédance et le fait que l'intensité  $I$  est la dérivée de la charge en fonction du temps. À partir de l'équation G.1, il s'ensuit :

$$[(j\omega)^2 + j\omega a + b] Q(\omega) = [c + j\omega d] V(\omega), \quad (G.3)$$

avec

$$\begin{aligned} a &= \frac{(R_{bulk} + 2R_l) C_1 + (R_{bulk} + 4R_l) C_2}{(R_l (R_{bulk} + 2R_l) C_1 C_2)} \\ b &= \frac{2}{(R_l (R_{bulk} + 2R_l) C_1 C_2)} \\ c &= \frac{C_1 + C_2}{(R_l (R_{bulk} + 2R_l) C_1 C_2)} \\ d &= \frac{1}{R_{bulk} + 2R_l}. \end{aligned} \quad (G.4)$$

Par conséquent, la charge totale  $Q(t)$  satisfait l'équation différentielle suivante :

$$Q''(t) + aQ'(t) + bQ(t) = cV(t) + dV'(t), \quad (G.5)$$



avec les mêmes coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$ . Cette équation différentielle linéaire est ensuite résolue par les conditions aux limites suivantes :

- à  $t = 0$ , on a une marche de potentiel de 0 V à  $V_0 = 1$  V, c'est-à-dire que  $V(t) = V_0\Theta(t)$ , avec  $\Theta$  la fonction de Heaviside
- on a donc  $V'(t) = V_0\delta(t)$ , avec  $\delta$  la distribution de Dirac. En particulier, à  $t = 0^-$  la charge  $Q$  et l'intensité  $Q'$  tendent vers 0.

Pour  $t > 0$ , on a la solution suivante :

$$Q(t) = Q_{max} \left[ 1 - A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right], \quad (\text{G.6})$$

mentionnée au chapitre 5, avec les expressions suivantes pour les constantes :

$$\begin{aligned} Q_{max} &= \frac{c}{b}V_0 = \frac{C_1 + C_2}{2}V_0 \\ \tau_1 &= \frac{2}{a + \sqrt{a^2 - 4b}} \\ \tau_2 &= \frac{2}{a - \sqrt{a^2 - 4b}} \\ A_1 &= \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{2bd - ac}{2c\sqrt{a^2 - 4b}} \right] \\ A_2 &= \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{2bd - ac}{2c\sqrt{a^2 - 4b}} \right]. \end{aligned}$$

Les charges  $Q_1$  et  $Q_2$  de chacune des deux tranches de l'électrode peuvent aussi être déterminées à partir de l'impédance de chaque embranchement du circuit. Nous trouvons que  $Q_1$  satisfait la même équation G.5 que la charge totale, avec les mêmes valeurs des coefficients  $a$  et  $b$ , mais  $c$  et  $d$  sont remplacés par  $c_1 = 1/R_l(R_{bulk} + 2R_l)C_1$  et  $d_1 = 0$ . La solution pour  $Q_1(t)$  est ensuite obtenue en remplaçant ces coefficients dans la solution pour  $Q(t)$ . La charge de la seconde tranche s'obtient simplement par la relation :  $Q_2(t) = Q(t) - Q_1(t)$ .

Parmi tous les paramètres introduits dans le modèle présenté dans cette annexe,  $R_l$  est le seul paramètre inconnu. La résistance du *bulk*  $R_{bulk}$  peut être déduite à partir de la conductivité électrique  $\sigma$  :

$$R_{bulk} = \frac{L}{\sigma S} \quad (\text{G.7})$$

avec  $L$ , la distance entre les deux électrodes,  $S$  la surface d'une électrode,  $\sigma$  la conductivité de l'électrolyte. En prenant en compte les augmentations de température observées au cours des simulations et expliquées dans l'annexe D, nous avons, pour les CDCs 800, 950 et 1200, des conductivités respectivement égales à 4,5, 5,0 et 5,3 S.m<sup>-1</sup>, à partir des données de simulation de Roy et Maroncelli [125]. Nous remarquons que si nous prenons une valeur

moyenne pour la conductivité de  $5,0 \text{ S.m}^{-1}$ , la valeur obtenue pour  $R_l$  ne change que très légèrement.  $C_1$  et  $C_2$  sont donnés par la charge finale totale dans chacune des tranches de l'électrode.

Nous avons ajusté  $R_l$  avec  $Q(t)$  par la méthode des moindres carrés. Les résultats de l'ajustement pour les CDCs 950 et 800 sont représentés sur la figure G.1 (l'ajustement pour le CDC-1200 est présenté en figure 5.5 de la partie 5.1.1 du chapitre 5). L'accord pour le CDC-950 est aussi bon que celui pour le CDC-1200. Nous pouvons avancer deux hypothèses pour l'accord moins bon avec le CDC-800. D'une part, cette structure de carbone est plus désordonnée que les deux autres, et ses pores sont plus petits, amoindrissant la validité du modèle de ligne à transmission, valable en principe pour des pores de taille relativement importante. D'autre part, le plateau de fin de charge n'est pas parfaitement atteint pour cette structure, même après 16 nanosecondes. L'ajustement serait peut-être différent avec une simulation plus longue, qu'il n'était pas possible de réaliser avec nos contraintes de coût calculatoire. Enfin, l'accord entre les courbes du modèle et celles de nos simulations pour les charges par tranche d'électrode confirme la transférabilité des valeurs de  $R_l$ .

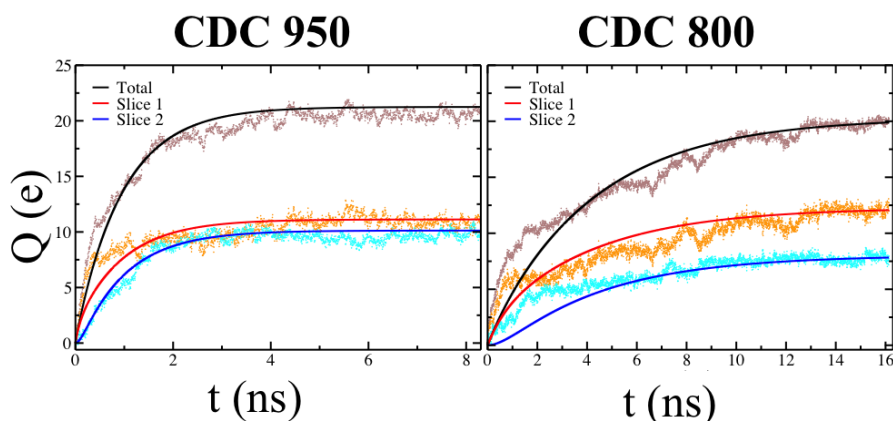


FIGURE G.1 | Ajustement du paramètre  $R_l$ , résistance de l'électrolyte dans l'électrode, grâce à nos simulations. L'accord est très bon, validant ainsi l'utilisation du modèle de ligne à transmission à deux tranches. L'ajustement avec le  $R_l$  trouvé pour l'électrode totale est vérifié avec l'expression de la charge sur chacune des deux tranches

Les valeurs de paramètres du circuit électrique pour tous les CDCs sont données dans le tableau G.1. Les  $R_l$  sont du même ordre de grandeur pour les CDCs 1200 et 950, en accord avec leurs charges quasiment identiques présentées en partie 5.2.1 du chapitre 5. De plus, étant donné les épaisseurs relatives de l'électrolyte ( $50 \text{ \AA}$  pour chaque demi-cellule) et de l'électrode ( $42 \text{ \AA}$  d'épaisseur pour chaque électrode) dans nos simulations, et étant donné que  $R_{bulk}$  et  $R_l$  sont du même ordre de grandeur pour les CDCs 1200 et 950, nous pouvons conclure que pour ces carbones, le transport des ions est peu affecté dans les pores de l'électrode. Ceci est en accord avec la structure de ces électrodes, qui contiennent des pores interconnectés avec une taille de pore moyenne de  $9,0 \text{ \AA}$ . Pour le CDC-800, le

transport dans les pores plus petits est plus lent, d'un facteur 4 environ, en accord avec la charge moins efficace du CDC-800, aussi présentée en partie 5.2.1 du chapitre 5.

	CDC-1200	CDC-950	CDC-800
$R_{bulk}$ ( $10^8 \Omega$ )	1,0	1,1	1,2
$R_l$ ( $10^8 \Omega$ )	1,2	0,7	4,9
$C1$ ( $10^{-18}$ F)	4,3	3,6	3,9
$C2$ ( $10^{-18}$ F)	2,7	3,2	2,6

Tableau G.1 | Paramètres du circuit équivalent pour les différents CDCs.

Un dernier test pour vérifier la transférabilité du modèle a été d'appliquer les résultats présentés ici aux simulations de charge réalisées à la ddp de 2 V sur les trois structures de CDC, sans réitérer l'ajustement du paramètre  $R_l$ . L'accord obtenu entre modèle et simulations est très bon pour les CDCs 1200 et 950. Pour le CDC-800, l'accord est à nouveau moins bon, pour les mêmes raisons que celles proposées précédemment (cf. figure G.2).

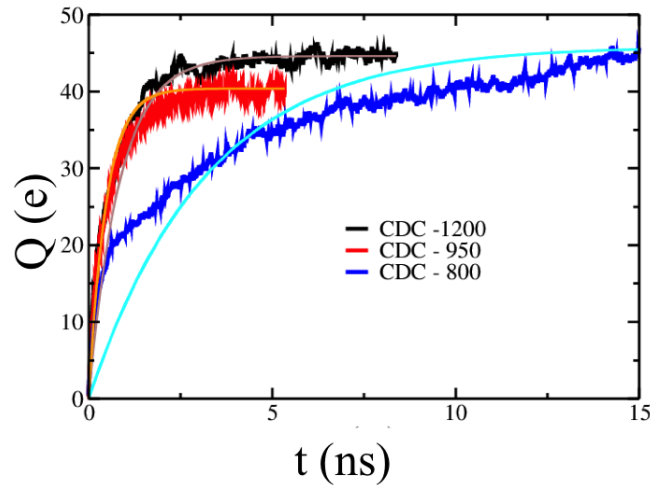


FIGURE G.2 | Charge totale sur l'électrode positive pour la simulation d'un processus de charge à la ddp de 2 V, pour les trois structures de CDC. Les résultats de simulation sont comparés à ceux obtenus avec l'équation G.6, le paramètre  $R_l$  ayant été ajusté sur les simulations à la ddp de 1 V. La courbe marron correspond au CDC-1200, la courbe orange au CDC-950, la courbe cyan au CDC-800.

## Annexe H

---

### Augmentation de la statistique

Dans des simulations de situations hors-équilibre, il est d'usage de simuler plusieurs centaines de systèmes, afin d'avoir une statistique fiable. Dans ce travail, il n'est pas possible d'atteindre un si grand nombre de simulations, trop coûteuses en temps de calcul. Cependant, nous compensons en partie ce point par la simulation d'un nombre très important de molécules. En outre, nous simulons plusieurs CDCs, à plusieurs potentiels, et dans plusieurs solutions. Ici, pour avoir davantage de statistique, nous présentons les résultats de plusieurs simulations d'une durée de 1 ns qui ont été réalisées sur cinq configurations initiales du même système : CDC-1200 en contact avec le liquide ionique pur, pour une charge de 0 V à 1 V. La différence pour les charges obtenues est au maximum de 2,5 e, ce qui est faible, comparé aux charges finales obtenues lorsqu'un état stationnaire est atteint. Les temps caractéristiques calculés dans les chapitres [5](#) et [6](#) sont donc fiables.

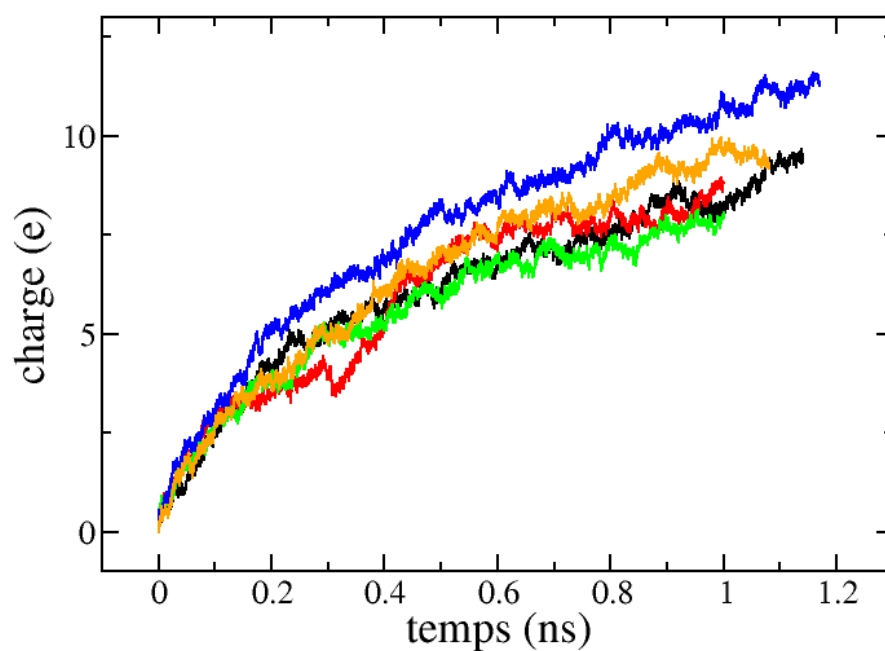


FIGURE H.1 | Charges totales sur l'électrode positive de CDC-1200 pour la première nanoseconde du processus de charge. La différence pour les charges obtenues est au maximum de 2,5 e.

## Annexe I

### Publications issues de ce travail

#### Publications dans des revues à comité de lecture :

- C. Merlet, C. Pean, B. Rotenberg, P. A. Madden, P. Simon et M. Salanne : Simulating Supercapacitors : Can We Model Electrodes As Constant Charge Surfaces ? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4 :264–268, 2013.
- C. Merlet, C. Pean, B. Rotenberg, P. A. Madden, B. Daffos, P.-L. Taberna, P. Simon et M. Salanne : Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors, *Nature Communications*, 4 :2701, 2013.
- C. Pean, C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P.-L. Taberna, B. Daffos, M. Salanne et P. Simon : On the Dynamics of Charging in Nanoporous Carbon-Based Supercapacitors, *ACS Nano*, 8 :1576–1583, 2014.
- C. Pean, B. Daffos, C. Merlet, B. Rotenberg, P.-L. Taberna, P. Simon et M. Salanne : Single electrode capacitances of porous carbons in neat ionic liquid electrolyte at 100 ° C : a combined experimental and modeling approach, *Journal of the Electrochemical Society*, 162 :A5091–A5095, 2015.
- C. Pean, B. Daffos, B. Rotenberg, P. Levitz, M. Salanne, M. Haefele, P.-L. Taberna, P. Simon et M. Salanne : Confinement and electrosorption effects on the diffusion of ions in nanoporous carbon electrodes, *Journal of the American Chemical Society*. Just accepted.
- C. Pean, B. Rotenberg, P.-L. Taberna, P. Simon, M. Salanne : Understanding the different (dis)charging steps of supercapacitors. En préparation.

#### Article de vulgarisation :

- C. Pean : Les supercondensateurs, révolutionnaires pour le stockage de l'énergie ? *Huffington Post*, 2015.



---

## Bibliographie

- [1] J. Bourdet, J. F. Haït et F. Demarthon : Energies, comment les stocker ? *CNRS le journal*, 271:20, 2013.
- [2] D. Delbecq : Stocker l'électricité, un défi industriel. *La Recherche*, 47:44, 2012.
- [3] R. Kötz et M. Carlen : Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45:2483–2498, 2014.
- [4] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon et P.-L. Taberna : Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, 313:1760–1763, 2006.
- [5] Y. Gogotsi : What Nano Can Do for Energy Storage. *ACS Nano*, 8:5369–5371, 2014.
- [6] C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi et M. Salanne : On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nature Materials*, 11:306–310, 2012.
- [7] B. E. Conway : *Electrochemical Supercapacitors*. Kluwer Academic, Plenum Publishers, 1999.
- [8] C. Merlet : *Modélisation de l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [9] H. Helmholtz : Studien über electrische grenzschichten. *Annalen der Physik*, 243:337–382, 1879.
- [10] L. G. Gouy : Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 149:654–657, 1909.
- [11] D. L. Chapman : A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 25:475–481, 1913.
- [12] O. Stern : The theory of the electrolytic double shift. *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*, 30:508–516, 1924.
- [13] J. Huang, B. Sumpter et V. Meunier : Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors. *Angewandte*, 47:520–524, 2008.
- [14] A. A. Kornyshev : Double-layer in ionic liquids : Paradigm change ? *Journal of Physical Chemistry B*, 111:5545–5557, 2007.
- [15] K. Kirchner, T. Kirchner, V. Ivanistsev et M. V. Fedorov : Electrical double layer in ionic liquids : Structural transitions from multilayer to monolayer structure at the interface. *Electrochimica Acta*, 110:762–771, 2013.
- [16] A. A. Kornyshev et R. Qiao : Three-Dimensional Double Layers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:18285–18290, 2014.



- [17] R. A. Marcus : Chemical and electrochemical electron-transfer theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 15:155–196, 1964.
- [18] G. Feng, X. Jiang, R. Qiao et A. A. Kornyshev : Water in Ionic Liquids at Electrified Interfaces : The Anatomy of Electrosorption. *ACS Nano*, 8:11685–11694, 2014.
- [19] C. Lefrou, P. Fabry et J.-C. Poignet : *L'électrochimie*. EDP Sciences, 2009.
- [20] P. Simon et Y. Gogotsi : Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7:845–854, 2008.
- [21] J. R. Miller et P. Simon : Electrochemical Capacitors for Energy Management. *Science*, 321:651–652, 2008.
- [22] P. Ball et Y. Gogotsi : Super-capacitors take charge in Germany. *MRS Bulletin*, 37:802–803, 2012.
- [23] I. Jaffré : Bolloré. l'usine bluetram à peine inaugurée sera triplée. *Le journal des entreprises*, 2015.
- [24] D. Ge, L. Yang, L. Fan, C. Zhang, X. Xiao, Y. Gogotsi et S. Yang : Foldable supercapacitors from triple networks of macroporous cellulose fibers, single-walled carbon nanotubes and polyaniline nanoribbons. *Nano Energy*, 11:568–578, 2015.
- [25] Y. Gogotsi, D. Guldi, R. McCreery, C.-C. Hu, C. Merlet, F. Béguin, L. Hardwick, E. Frackowiak, J. Macpherson, A. Forse, G. Z. Chen, K. Holt, R. Dryfe, H. Kurig, S. Sharma, P. R. Unwin, T. Rabbow, W. Yu, F. Qiu, F. Juarez, C. Sole, B. Dyatkin, K. Stevenson, Y. Cao, N. Cousens et A. Noofeli : Carbon electrodes for energy storage : general discussion. *Faraday Discussions*, 172:239–260, 2014.
- [26] P. Simon, Y. Gogotsi et B. Dunn : Where do batteries end and supercapacitors begin ? *Science*, 343:1210–1211, 2014.
- [27] A. G. Pandolfo et A. F. Hollenkamp : Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157:11–27, 2006.
- [28] V. Augustyn, J. Come, M. A. Lowe, J. W. Kim, P.-L. Taberna, S. H. Tolbert, H. D. Abruya, P. Simon et B. Dunn : High-rate electrochemical energy storage through Li<sup>+</sup> intercalation pseudocapacitance. *Nature Materials*, 12:518–522, 2013.
- [29] J. P. Zheng et T. R. Jow : A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 142:L6, 1995.
- [30] J. P. Zheng, P. J. Cygan et T. R. Jow : Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 142:2699, 1995.
- [31] O. Ghodbane, J.-L. Pascal et F. Favier : Microstructural effects on charge storage properties in mno<sub>2</sub> based electrochemical supercapacitors. *Applied Materials and Interfaces*, 17:123, 2009.
- [32] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu et F. Favier : In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in mno<sub>2</sub>-based electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 206:454–462, 2012.
- [33] P.-C. Gao, P. A. Russo, D. E. Conte, S. Baek, F. Moser, N. Pinna, T. Brousse et F. Favier : Morphology Effects on the Supercapacitive Electrochemical Performances of Iron Oxide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites. *ChemElectroChem*, 1:747–754, 2014.

- [34] V. Augustyn, P. Simon et B. Dunn : Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 7:1597–1614, 2014.
- [35] A. D. De Young, S.-W. Park, N. R. Dhumal, Y. Shim, Y. Jung et H. J. Kim : Graphene Oxide Supercapacitors : A Computer Simulation Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:18472–18480, 2014.
- [36] P. Simon et Y. Gogotsi : Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon Electrolyte Systems. *Accounts of Chemical Research*, 46:1094–1103, 2012.
- [37] J. K. M. Gustavo C C Costa : Thermochemistry of onion-like carbons. *Carbon*, 69:490, 2014.
- [38] C. Portet, G. Yushin et Y. Gogotsi : Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors. *Carbon*, 45:2511–2518, 2007.
- [39] C. Portet, J. Chmiola, Y. Gogotsi, S. Park et K. Lian : Electrochemical characterizations of carbon nanomaterials by the cavity microelectrode technique. *Electrochimica Acta*, 53:7675–7680, 2008.
- [40] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna et P. Simon : Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nature Nanotechnology*, 5:651–654, 2010.
- [41] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes et S. Dai : Carbon materials for chemical capacitive energy storage. *Advanced Materials*, 23:4828–4850, 2011.
- [42] G. Perez-Hernandez et B. Schmidt : Anisotropy of the water-carbon interaction : molecular simulations of water in low-diameter carbon nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:4995–5006, 2013.
- [43] E. Paek, A. J. Pak et G. S. Hwang : Curvature Effects on the Interfacial Capacitance of Carbon Nanotubes in an Ionic Liquid. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117:23539–23546, 2013.
- [44] A. J. Pak, E. Paek et G. S. Hwang : Relative contributions of quantum and double layer capacitance to the supercapacitor performance of carbon nanotubes in an ionic liquid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:19741–19747, 2013.
- [45] X. Zhao, B. T. T. Chu, B. Ballesteros, W. Wang, C. Johnston, J. M. Sykes et P. S. Grant : Spray deposition of steam treated and functionalized single-walled and multi-walled carbon nanotube films for supercapacitors. *Nanotechnology*, 20:065605, 2009.
- [46] S. Shiraishi, H. Kurihara, K. Okabe, D. Hulicova et A. Oya : Electric double layer capacitance of highly pure single-walled carbon nanotubes (HiPco<sup>TM</sup> Buckytubes<sup>TM</sup>) in propylene carbonate electrolytes. *Electrochemical Communications*, 4:593–598, 2002.
- [47] Y. Honda, T. Haramoto, M. Takeshige, H. Shiozaki, T. Kitamura et M. Ishikawa : Aligned mwcnt sheet electrodes prepared by transfer methodology providing high-power capacitor performance. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4:A106–A110, 2007.

- [48] A. Al-Zubaidi, T. Inoue, T. Matsushita, Y. Ishii et S. Kawasaki : Ion adsorption on the inner surface of single-walled carbon nanotubes used as electrodes for electric double-layer capacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 46:16055–16061, 2012.
- [49] L. L. Zhang, R. Zhou et X. S. Zhao : Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 20:5983–5992, 2010.
- [50] A. K. Geim et K. S. Novoselov : The rise of graphene. *Nature Materials*, 6:183–191, 2007.
- [51] J. Ye, M. F. Craciun, M. Koshino, S. Russo, S. Inoue, H. Yuan, H. Shimotani, A. F. Morpurgo et Y. Iwasa : Accessing the transport properties of graphene and its multilayers at high carrier density. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108:13002–13006, 2011.
- [52] X. Yang, C. Cheng, Y. Wang, L. Qiu et D. Li : Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage. *Science*, 341:534–537, 2013.
- [53] A. J. Pak, E. Paek et G. S. Hwang : Tailoring the performance of graphene-based supercapacitors using topological defects : A theoretical assessment. *Carbon*, 68:734–741, 2014.
- [54] P.-C. Gao, W.-Y. Tsai, B. Daffos, P.-L. Taberna, C. R. Perez, Y. Gogotsi, P. Simon et F. Favier : Graphene-like carbide derived carbon for high-power supercapacitors. *Nano Energy*, 1:747–754, 2014.
- [55] E. Paek, A. J. Pak et G. S. Hwang : Large Capacitance Enhancement Induced by Metal-Doping in Graphene-Based Supercapacitors : A First-Principles-Based Assessment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6:12168–12176, 2014.
- [56] S. Kerisit, B. Schwenzer et M. Vijayakumar : Effects of Oxygen-Containing Functional Groups on Supercapacitor Performance. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5:2330–2334, 2014.
- [57] K. Naoi et P. Simon : New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors. *ECS Interface*, 17:34, 2008.
- [58] O. S. Gustavo C C Costa : Thermochemistry of nanodiamond terminated by oxygen containing functional groups. *Carbon*, 80:544, 2014.
- [59] Z. Ling, C. E. Ren, M.-Q. Zhao, J. Yang, J. M. Giammarco, J. Qiu, M. W. Barsoum et Y. Gogotsi : Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111:16676–16681, 2014.
- [60] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum et Y. Gogotsi : 25th anniversary article : Mxenes : A new family of two dimensional materials. *Advanced Materials*, 26:992–1005, 2014.
- [61] M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren, Y. Dall’Agnese, P. Rozier, P.-L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. W. Barsoum et Y. Gogotsi : Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. *Science*, 341:1502–1505, 2013.

- [62] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi et M. W. Barsoum : Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. *Nature*, 516:78–81, 2014.
- [63] C. Zhang et K. Hatzell : Highly porous carbon spheres for electrochemical capacitors and capacitive suspension electrode. *Carbon*, 77:155–164, 2014.
- [64] Y. Zhu, L. Li, C. Zhang, G. Casillas, Z. Sun, Z. Yan, G. Ruan, Z. Peng, A.-R. O. Raji, C. Kittrell, R. H. Hauge et J. M. Tour : A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material. *Nature Communications*, 3:1225, 2012.
- [65] E. Frackowiak et F. Béguin : Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39:937–950, 2001.
- [66] Q. Liang, L. Ye, Z.-H. Huang, Q. Xu, Y. Bai, F. Kang et Q.-H. Yang : A honeycomb-like porous carbon derived from pomelo peel for use in high-performance supercapacitors. *Nanoscale*, 6:13831–13837, 2014.
- [67] H. Wang, Z. Xu, A. Kohandehghan, Z. Li, K. Cui, X. Tan, T. J. Stephenson, C. K. Kingandu, C. M. B. Holt, B. C. Olsen, J. K. Tak, D. Harfield, A. O. Anyia et D. Mitlin : Interconnected Carbon Nanosheets Derived from Hemp for Ultrafast Supercapacitors with High Energy. *ACS Nano*, 7:5131–5141, 2013.
- [68] G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota et E. Frackowiak : Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance. *Electrochimica Acta*, 50:1197–1206, 2005.
- [69] B. Dyatkin et Y. Gogotsi : Effects of structural disorder and surface chemistry on electric conductivity and capacitance of porous carbon electrodes. *Faraday Discussions*, 172:139–162, 2014.
- [70] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J. E. Fischer, B. Yi, H. C. Foley et M. W. Barsoum : Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nature Materials*, 2:591–594, 2003.
- [71] R. Dash, J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, G. Laudisio et J. Singer : Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications. *Carbon*, 44:2489–2497, 2006.
- [72] C. Portet, D. Kazachkin, S. Osswald, Y. Gogotsi et E. Borguet : Impact of synthesis conditions on surface chemistry and structure of carbide-derived carbons. *Thermochemica Acta*, 497:137–142, 2010.
- [73] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi et P. Simon : Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130:2730–2731, 2008.
- [74] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci et S. Passerini : Ionic liquids in supercapacitors. *MRS Bulletin*, 38:554–559, 2013.
- [75] H. Liu, Y. Liu et J. Li : Ionic liquids in surface electrochemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:1685, 2010.
- [76] A. Lewandowski et M. Galinski : Carbon ionic liquid double-layer capacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65:281–286, 2004.

- [77] R. Lin, P.-L. Taberna, S. Fantini, V. Presser, C. R. Perez, F. Malbosc, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, Y. Gogotsi et P. Simon : Capacitive energy storage from -50 to 100 degrees c using an ionic liquid electrolyte. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2:2396–2401, 2011.
- [78] S. Shiraishi : Heat-treatment and nitrogen-doping of activated carbons for high voltage operation of electric double layer capacitor. *Key Engineering Materials*, 497:80–86, 2011.
- [79] C. Merlet, D. T. Limmer, M. Salanne, R. van Roij, P. A. Madden, D. Chandler et B. Rotenberg : The electric double layer has a life of its own. *The journal of Physical Chemistry C*, 118:18291–18298, 2014.
- [80] D. T. Limmer, C. Merlet, M. Salanne, D. Chandler, P. A. Madden, R. van Roij et B. Rotenberg : Charge Fluctuations in Nanoscale Capacitors. *Physical Review Letters*, 111:106102, 2013.
- [81] A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre et J.-M. Tarascon : Self-discharge of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  li-ion cells in their discharged state. *Journal of the Electrochemical Society*, 145:194–210, 1998.
- [82] C. Largeot : *Développement de supercondensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2009.
- [83] J. Segalini : *Etude de l'adsorption des ions dans des carbones microporeux ; application aux supercondensateurs*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2012.
- [84] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller : Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60:309–319, 1938.
- [85] P.-L. Taberna, P. Simon et J.-F. Fauvarque : Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 150:A292–A300, 2003.
- [86] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert et R. Méallet-Renault : *Electrochimie*. Dunod, 2011.
- [87] C. Portet, P.-L. Taberna, P. Simon et C. Laberty-Robert : Modification of al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 49:905–912, 2004.
- [88] W.-Y. Tsai, P.-C. Gao, B. Daffos, P.-L. Taberna, C. R. Perez, Y. Gogotsi, F. Favier et P. Simon : Ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon for high-power supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 34:109–112, 2013.
- [89] D. Canet, J.-C. Boubel et E. Canet Soulas : *La RMN : Concepts, méthodes et applications*. Dunod, 2002.
- [90] A. C. Forse, J. M. Griffin, C. Merlet, P. M. Bayley, H. Wang, P. Simon et C. P. Grey : Nmr study of ion dynamics and charge storage in ionic liquid supercapacitors. *Journal of the American Chemical Society*, 15:155–196, 2015.
- [91] A. C. Forse, J. M. Griffin, V. Presser, Y. Gogotsi et C. P. Grey : Ring Current Effects : Factors Affecting the NMR Chemical Shift of Molecules Adsorbed on Porous Carbons. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:7508–7514, 2014.

- [92] A. J. Ilott et N. M. Trease : Multinuclear in situ magnetic resonance imaging of electrochemical double-layer capacitors. *Nature communications*, 5:4536, 2014.
- [93] J. M. Griffin, A. C. Forse, H. Wang, N. M. Trease, P.-L. Taberna, P. Simon et C. P. Grey : Ion Counting in Supercapacitor Electrodes using NMR Spectroscopy. *Faraday Discussions*, 176:49–68, 2014.
- [94] M. Deschamps, E. Gilbert, P. Azais, E. Raymundo-Piñero, M. R. Ammar, P. Simon, D. Massiot et F. Béguin : Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR. *Nature Materials*, 12:351–358, 2013.
- [95] H. Wang, A. C. Forse, J. M. Griffin, N. M. Trease, L. Trognko, P.-L. Taberna, P. Simon et C. P. Grey : In Situ NMR Spectroscopy of Supercapacitors : Insight into the Charge Storage Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 135:18968–18980, 2013.
- [96] C. Merlet, A. C. Forse, J. M. Griffin, D. Frenkel et C. P. Grey : Lattice simulation method to model diffusion and NMR spectra in porous materials. *The Journal of Chemical Physics*, 142:094701, 2015.
- [97] M. D. Levi, N. Levy, S. Sigalov, G. Salitra, D. Aurbach et J. Maier : Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Studies of Ions and Solvents Insertion into Highly Porous Activated Carbons. *Journal of the American Chemical Society*, 132:13220–13222, 2010.
- [98] M. D. Levi, S. Sigalov, G. Salitra, R. Elazari et D. Aurbach : Assessing the Solvation Numbers of Electrolytic Ions Confined in Carbon Nanopores under Dynamic Charging Conditions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2:120–124, 2011.
- [99] M. D. Levi, S. Sigalov, G. Salitra, D. Aurbach et J. Maier : The Effect of Specific Adsorption of Cations and Their Size on the Charge-Compensation Mechanism in Carbon Micropores : The Role of Anion Desorption. *ChemPhysChem*, 12:854–862, 2011.
- [100] G. Sauerbrey : Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik*, 155:206, 1959.
- [101] W.-Y. Tsai, P.-L. Taberna et P. Simon : Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Study of Ion Dynamics in Nanoporous Carbons. *Journal of the American Chemical Society*, 136:8722–8728, 2014.
- [102] A. Uysal et H. Zhou : Interfacial Ionic Liquids : Connecting Static and Dynamic Structures. *Journal of Physics : Condensed matter*, 27:032101, 2014.
- [103] F. W. Richey, B. Dyatkin, Y. Gogotsi et Y. A. Elabd : Ion dynamics in porous carbon electrodes in supercapacitors using in situ infrared spectroelectrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 135:12818–12826, 2013.
- [104] S. Boukhalfa, L. He, Y. B. Melnichenko et G. Yushin : Small-angle neutron scattering for in situ probing of ion adsorption inside micropores. *Angewandte Chemie*, 125:4618–4622, 2013.
- [105] I. Humer, O. Bethge, M. Bodnarchuk, M. Kovalenko, M. Yarema, W. Heiss, H. P. Huber, M. Hochleitner, P. Hinterdorfer, F. Kienberger et J. Smoliner : Scanning microwave microscopy and scanning capacitance microscopy on colloidal nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 109:064313, 2011.

- [106] S. Perkin : Ionic liquids in confined geometries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:5052–5062, 2012.
- [107] J. M. Black, G. Feng, P. F. Fulvio, P. C. Hillesheim, S. Dai, Y. Gogotsi, P. T. Cummings, S. V. Kalinin et N. Balke : Strain-Based In Situ Study of Anion and Cation Insertion into Porous Carbon Electrodes with Different Pore Sizes. *Advanced Energy Materials*, 4:1300683, 2014.
- [108] C. Merlet, M. Salanne, B. Rotenberg et P. A. Madden : Imidazolium Ionic Liquid Interfaces with Vapor and Graphite : Interfacial Tension and Capacitance from Coarse-Grained Molecular Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115:16613–16618, 2011.
- [109] J. Palmer, A. Llobet, S.-H. Yeon, J. Fischer, Y. Shi, Y. Gogotsi et K. Gubbins : Modeling the structural evolution of carbide-derived carbons using quenched molecular dynamics. *Carbon*, 48:1116–1123, 2010.
- [110] J. C. Palmer et K. E. Gubbins : Atomistic models for disordered nanoporous carbons using reactive force fields. *Microporous and Mesoporous Materials*, 154:24–37, 2012.
- [111] T. A. Centeno, O. Sereda et F. Stoeckli : Capacitance in carbon pores of 0.7 to 15 nm : a regular pattern. *Physical chemistry chemical physics*, 13:12403–12406, 2011.
- [112] B. Coasne, K. E. Gubbins et R. Pellenq : A grand canonical Monte Carlo study of adsorption and capillary phenomena in nanopores of various morphologies and topologies : testing the BET and BJH characterization methods. *Particle & Particle Systems Characterization*, 21:149–160, 2004.
- [113] A. D. McNaught et A. Wilkinson : *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [114] L. Pothuaud, P. Porion, E. Lespessailles, C. L. Benhamou et P. Levitz : A new method for three-dimensional skeleton graph analysis of porous media : application to trabecular bone microarchitecture. *Journal of Microscopy*, 199:149–161, 2000.
- [115] P. Levitz : Toolbox for 3d imaging and modeling of porous media : Relationship with transport properties. *Cement and Concrete Research*, 37:351–359, 2007.
- [116] M. E. Evans, V. Robins et S. T. Hyde : Periodic entanglement I : nets from hyperbolic reticulations. *Acta Crystallographica A*, 69:262–275, 2013.
- [117] M. E. Evans, V. Robins et S. T. Hyde : Periodic entanglement II : weavings from hyperbolic line patterns. *Acta Crystallographica A*, 69:241–261, 2013.
- [118] J. J. K. Kirkensgaard, M. E. Evans, L. de Campo et S. T. Hyde : Hierarchical self-assembly of a striped gyroid formed by threaded chiral mesoscale networks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111:1271–1276, 2014.
- [119] F. Rouquerol, J. Rouquerol et K. Sing : *Adsorption by powders & porous solids : principles, methodology and applications*. London : Academic Press, 1999.
- [120] L. Gelb et K. E. Gubbins : Pore size distributions in porous glasses : a computer simulation study. *Langmuir*, 15:305, 1999.
- [121] M. W. Cole et J. R. Klein : The interaction between noble gases and the basal plane surface of graphite. *Surface Science*, 124:547–554, 1983.

- [122] R. K. Kalluri, M. M. Biener, M. E. Suss, M. D. Merrill, M. Stadermann, J. G. Santiago, T. F. Baumann, J. Biener et A. Striolo : Unraveling the potential and pore-size dependent capacitance of slit-shaped graphitic carbon pores in aqueous electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:2309–2320, 2013.
- [123] M. Fukano, T. Fujimori, J. Ségalini, E. Iwama, P.-L. Taberna, T. Iiyama, T. Ohba, H. Kanoh, Y. Gogotsi, P. Simon et K. Kaneko : Vertically Oriented Propylene Carbonate Molecules and Tetraethyl Ammonium Ions in Carbon Slit Pores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117:5752–5757, 2013.
- [124] L. Xing, J. Vatamanu, O. Borodin et D. Bedrov : On the Atomistic Nature of Capacitance Enhancement Generated by Ionic Liquid Electrolyte Confined in Subnanometer Pores. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4:132–140, 2013.
- [125] D. Roy, N. Patel, S. Conte et M. Maroncelli : Dynamics in an idealized ionic liquid model. *Journal of Physical Chemistry B*, 114:8410–8424, 2010.
- [126] D. Roy et M. Maroncelli : An Improved Four-Site Ionic Liquid Model. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114:12629–12631, 2010.
- [127] D. M. Edwards, P. Madden et I. McDonald : A computer simulation study of the dielectric properties of a model of methyl cyanide. *Molecular Physics*, 51:1141–1161, 1984.
- [128] V. Ivanistsev, S. O Connor et M. V. Fedorov : Poly(a)morphic portrait of the electrical double layer in ionic liquids. *Electrochemistry Communications*, 48:61–64, 2014.
- [129] L. Verlet : Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159:98–103, 1967.
- [130] S. Noose : A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. *Journal of chemical physics*, 81:511–519, 1984.
- [131] W. G. Hoover : Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31:1695–1697, 1985.
- [132] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan et M. Watanabe : Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108:16593–16600, 2004.
- [133] D. Frenkel et B. Smit : *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, Inc., Orlando, FL, USA, 2nd édition, 2001.
- [134] B. Rotenberg : *Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2007.
- [135] J. E. Lennard-Jones : On the determination of molecular fields. *Proceedings of Royal Society of London*, 106:463–477, 1924.
- [136] M. P. Allen et D. J. Tildesley : *Computer simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, 2002.
- [137] M. M. Hantel, D. Weingarth et R. Kötz : Parameters determining dimensional changes of porous carbons during capacitive charging. *Carbon*, 69:275–286, 2014.
- [138] S. K. Reed, O. J. Lanning et P. A. Madden : Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode. *The Journal of Chemical Physics*, 126:084704, 2007.



- [139] T. R. Gingrich et M. Wilson : On the Ewald summation of Gaussian charges for the simulation of metallic surfaces. *Chemical Physics Letter*, 500:178–183, 2010.
- [140] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti et H. J. C. Berendsen : Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : Molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 23:327–341, 1977.
- [141] C. Merlet, C. Pean, B. Rotenberg, P. A. Madden, P. Simon et M. Salanne : Simulating Supercapacitors : Can We Model Electrodes As Constant Charge Surfaces? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4:264–268, 2013.
- [142] Z. Wang, Y. Yang, D. L. Olmsted, M. Asta et B. B. Laird : Evaluation of constant potential method in simulating electric double-layer capacitors. *The Journal of chemical physics*, 141:184102, 2014.
- [143] T. A. Ho et A. Striolo : Capacitance enhancement via electrode patterning. *The Journal of Chemical Physics*, 139:204708, 2013.
- [144] J. I. Siepmann et M. Sprik : Influence of surface topology and electrostatic potential on water/electrode systems. *The Journal of Chemical Physics*, 102:511–524, 1995.
- [145] M. Pounds : *Electrochemical charge transfer at a metallic electrode : a simulation study*. Thèse de doctorat, University of Edinburgh, 2009.
- [146] A. Arnold, O. Lenz, S. Kesselheim, R. Weeber, F. Fahrenberger, D. Roehm, P. Konovan et C. Holm : Espresso 3.1 – molecular dynamics software for coarse-grained models. *Lecture Notes in Computational Science and Engineering*, 89:1–23, 2013.
- [147] H.-J. Limbach, A. Arnold, B. A. Mann et C. Holm : Espresso – an extensible simulation package for research on soft matter systems. *Computer Physics Communications*, 174:704–727, 2006.
- [148] K. Breitsprecher, P. Kosovan et C. Holm : Coarse-grained simulations of an ionic liquid-based capacitor : I. Density, ion size, and valency effects. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26:284108, 2014.
- [149] K. Breitsprecher, P. Kosovan et C. Holm : Coarse-grained simulations of an ionic liquid-based capacitor : II. Asymmetry in ion shape and charge localization. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26:284114, 2014.
- [150] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog et R. Kötz : Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon*, 43:1303–1310, 2005.
- [151] P. Simon et Y. Gogotsi : Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 368:3457–3467, 2010.
- [152] J. Vatamanu, Z. Hu, D. Bedrov, C. Perez et Y. Gogotsi : Increasing Energy Storage in Electrochemical Capacitors with Ionic Liquid Electrolytes and Nanostructured Carbon Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4:2829–2837, 2013.
- [153] G. Lamoureux et B. Roux : Modeling induced polarization with classical Drude oscillators : Theory and molecular dynamics simulation algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, 119:3025–3039, 2003.
- [154] M. K. Petersen, R. Kumar, H. S. White et G. A. Voth : A computationally efficient treatment of polarizable electrochemical cells held at a constant potential. *Journal of Physical Chemistry C*, 116:4903–4912, 2012.

- [155] U. Benedikt, W. B. Schneider et A. A. Auer : Modelling electrified interfaces in quantum chemistry : constant charge vs. constant potential. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:2712, 2013.
- [156] A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski et I. Stepniak : Performance of carbon-carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 195:5814–5819, 2010.
- [157] M. Fedorov et A. Kornyshev : Ionic Liquids at Electrified Interfaces. *Chemical Reviews*, 114:2978–3036, 2014.
- [158] C. Pean, C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P.-L. Taberna, B. Daffos, M. Salanne et P. Simon : On the Dynamics of Charging in Nanoporous Carbon-Based Supercapacitors. *ACS Nano*, 8:1576–1583, 2014.
- [159] C. Pean, B. Daffos, C. Merlet, B. Rotenberg, P.-L. Taberna, P. Simon et M. Salanne : Single electrode capacitances of porous carbons in neat ionic liquid electrolyte at 100 °C : a combined experimental and modeling approach. *Journal of the Electrochemical Society*, 162:A5091–A5095, 2015.
- [160] C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden et M. Salanne : Computer simulations of ionic liquids at electrochemical interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:15781–15792, 2013.
- [161] M. Bazant, B. Storey et A. Kornyshev : Double Layer in Ionic Liquids : Overscreening versus Crowding. *Physical Review Letters*, 106:046102, 2011.
- [162] C. Largeot, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi et P. Simon : Microporous carbon-based electrical double layer capacitor operating at high temperature in ionic liquid electrolyte. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14:A174, 2011.
- [163] P.-L. Taberna, C. Portet et P. Simon : Electrode surface treatment and electrochemical impedance spectroscopy study on carbon/carbon supercapacitors. *Applied Physics A*, 82:639, 2006.
- [164] R. Lin, P. L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi et P. Simon : Microelectrode Study of Pore Size, Ion Size, and Solvent Effects on the Charge/Discharge Behavior of Microporous Carbons for Electrical Double-Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 156:A7–A12, 2009.
- [165] R. Lin, P. Huang, J. Ségalini, C. Largeot, P. L. Taberna, J. Chmiola, Y. Gogotsi et P. Simon : Solvent effect on the ion adsorption from ionic liquid electrolyte into sub-nanometer carbon pores. *Electrochimica Acta*, 54:7025–7032, 2009.
- [166] V. Ivanistsev, K. Kirchner, T. Kirchner et M. V. Fedorov : Restructuring of the electrical double layer in ionic liquids upon charging. *Journal of Physics Condensed Matter*, 27:102101, 2015.
- [167] N. B. Luque et W. Schmickler : The electric double layer on graphite. *Electrochimica Acta*, 71:82–85, 2012.
- [168] H. Gerischer : An interpretation of the double layer capacity of graphite electrodes in relation to the density of states at the fermi level. *The Journal of Physical Chemistry*, 89:4249–4251, 1985.
- [169] Y. Zhou, T. Holme, J. Berry, T. R. Ohno, D. Ginley et R. O Hayre : Dopant-Induced Electronic Structure Modification of HOPG Surfaces : Implications for High Activity Fuel Cell Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114:506–515, 2010.

- [170] C. Merlet, C. Pean, B. Rotenberg, P. A. Madden, B. Daffos, P.-L. Taberna, P. Simon et M. Salanne : Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors. *Nature Communications*, 4:2701, 2013.
- [171] J. Vatamanu, O. Borodin et G. D. Smith : Molecular Simulations of the Electric Double Layer Structure, Differential Capacitance, and Charging Kinetics for N-Methyl-N-propylpyrrolidinium Bis(fluorosulfonyl)imide at Graphite Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115:3073–3084, 2011.
- [172] J. Vatamanu, O. Borodin et G. D. Smith : Molecular Insights into the Potential and Temperature Dependences of the Differential Capacitance of a Room-Temperature Ionic Liquid at Graphite Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 132:14825–14833, 2010.
- [173] A. A. Lee et S. Kondrat : Charging dynamics of supercapacitors with narrow cylindrical nanopores. *Nanotechnology*, 25:315401, 2014.
- [174] L. Zubieta et R. Bonert : Characterization of double-layer capacitors for power electronics applications. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 36:199–205, 1997.
- [175] S. Kondrat, P. Wu, R. A. Qiao et A. A. Kornyshev : Accelerating charging dynamics in subnanometre pores. *Nature Materials*, 13:387–393, 2014.
- [176] S. Kondrat et A. A. Kornyshev : Charging Dynamics and Optimization of Nano-Porous Supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117:12399–12406, 2013.
- [177] Y. He, J. Huang, B. G. Sumpter, A. A. Kornyshev et R. Qiao : Dynamic Charge Storage in Ionic Liquids-Filled Nanopores : Insight from a Computational Cyclic Voltammetry Study. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6:22–30, 2014.
- [178] M. L. Connolly : Analytical molecular-surface calculation. *Journal of Applied Crystallography*, 16:548–558, 1983.
- [179] M. L. Connolly : Computation of molecular volume. *Journal of the American Chemical Society*, 107:1118–1124, 1985.
- [180] C. Merlet, M. Salanne, B. Rotenberg et P. A. Madden : Influence of solvation on the structural and capacitive properties of electrical double layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 101:262–271, 2012.
- [181] D.-E. Jiang et J. Wu : Unusual effects of solvent polarity on capacitance for organic electrolytes in a nanoporous electrode. *Nanoscale*, 6:5545–5550, 2014.
- [182] T. Ohba et K. Kaneko : Competition of Desolvation and Stabilization of Organic Electrolytes in Extremely Narrow Nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117:17092–17098, 2013.
- [183] J. D. Moore, J. C. Palmer, Y.-C. Liu, T. J. Roussel, J. K. Brennan et K. E. Gubbins : Adsorption and diffusion of argon confined in ordered and disordered microporous carbons. *Applied Surface Science*, 256:5131–5136, 2010.
- [184] A. H. Farmahini, A. Shahtalebi, H. Jobic et S. K. Bhatia : Influence of Structural Heterogeneity on Diffusion of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in Silicon Carbide-Derived Nanoporous Carbon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014.

- [185] J. K. M. Katherine L Van Aken : Effect of cation on diffusion coefficient of ionic liquids at onion-like carbon electrodes. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(28):284104, 2014.
- [186] P.-A. Cazade, R. Hartkamp et B. Coasne : Structure and dynamics of an electrolyte confined in charged nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:5061–5072, 2014.
- [187] V. Marry, B. Rotenberg et P. Turq : Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10:4802, 2008.
- [188] R. W. Impey, P. A. Madden et I. R. McDonald : Hydration and mobility of ions in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 87:5071–5083, 1983.
- [189] S. A. Kislenko, R. H. Amirov et S. Samoylov : Influence of temperature on the structure and dynamics of the [BMIM][PF<sub>6</sub>] ionic liquid/graphite interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:11245–11250, 2010.
- [190] A. Einstein : Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der physik*, 322:549–560, 1905.
- [191] J. Bouchaud, A. Comtet, A. Georges et P. Le Doussal : Anomalous diffusion in random media of any dimensionality. *Journal de Physique*, 48:1445–1450, 1987.
- [192] R. Orbach : Dynamics of fractal networks. *Science*, 231:814–819, 1986.
- [193] R. Metzler et J. Klafter : The random walk’s guide to anomalous diffusion : a fractional dynamics approach. *Physics Reports*, 339:1–77, 2000.
- [194] D. G. Levitt : Dynamics of a single-file pore : Non-fickian behavior. *Physical Review A*, 8:3050, 1973.
- [195] P. A. Fedders : Moment expansions and occupancy (site) correlation functions for a one-dimensional hopping. *Physical Review B*, 17:40, 1978.
- [196] H. van Beijeren, K. W. Kehr et R. Kutner : Diffusion in concentrated lattice gases. iii. tracer diffusion on a one-dimensional lattice. *Physical Review B*, 28:5711, 1983.
- [197] J. Karger : Straightforward derivation of the long-time limit of the mean-square displacement in one-dimensional diffusion. *Physical Review A*, 45:4173, 1992.
- [198] K. Hahn, J. Karger et V. Kukla : Single-file diffusion observation. *Physical Review Letters*, 76:2762, 1996.
- [199] M. Salanne : *Modélisation atomique de sels fondus fluorés à haute température*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2006.
- [200] M. Salanne, D. Marrocchelli et G. W. Watson : Cooperative Mechanism for the Diffusion of Li<sup>+</sup> Ions in LiMgSO<sub>4</sub>F. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:18618–18625, septembre 2012.
- [201] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni et S. B. Sinnott : A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14:783–802, 2002.

- [202] Y. Shi : A mimetic porous carbon model by quench molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 128:234707, 2008.
- [203] J. H. Los, L. M. Ghiringhelli, E. J. Meijer et A. Fasolino : Improved long-range reactive bond-order potential for carbon. I. construction. *Physical Review B*, 72: 214102, 2005.
- [204] T. S., Y. Isshiki et M. Watanabe : Inverse opal carbons derived from a polymer precursor as electrode materials for electric double-layer capacitors. *Journal of Electrochemical Society*, 155:K42, 2008.
- [205] A. Davies et A. Yu : Material advancements in supercapacitors : From activated carbon to carbon nanotube and graphene. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89:1342–1357, 2011.
- [206] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura et S. Ijima : Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as supercapacitor electrodes. *Nature Materials*, 5:987–994, 2006.
- [207] H. Itoi, H. Nishihara, T. Kogure et T. Kyotani : Three-dimensionally arrayed and mutually connected 1.2-nm nanopores for high-performance electric double layer capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 133:1165–1167, 2011.
- [208] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci et E. Frackowiak : Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*, 26:2219–2251, 2014.
- [209] A. Brandt et A. Balducci : Theoretical and practical energy limitations of organic and ionic liquid-based electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 250:343–351, 2014.
- [210] G. D. Smith, O. Borodin, J. J. Magda, R. H. Boyd, Y. Wang, J. E. Bara, S. Miller, D. L. Gin et R. D. Noble : A comparison of fluoroalkyl-derivatized imidazolium/tfsi and alkyl-derivatized imidazolium/tfsi ionic liquids : a molecular dynamics simulation study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:7064, 2010.
- [211] M. Salanne : Simulations of room temperature ionic liquids : From polarizable to coarse-grained force fields. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015.
- [212] V. V. Chaban et O. V. Prezhdo : A new force field model of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and acetonitrile mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:19345–19354, 2011.
- [213] V. V. Chaban, I. V. Voroshylova et O. N. Kalugin : A new force field model for the simulation of transport properties of imidazolium-based ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:7910–7920, 2011.
- [214] V. V. Chaban : Polarizability versus mobility : atomistic force field for ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:16055–16062, 2011.
- [215] P. A. Madden et M. Wilson : "Covalent" effects in "ionic" systems. *Chemical Society Reviews*, 25:339–350, 1996.
- [216] T. Koddermann, D. Reith et R. Ludwig : Comparison of Force Fields on the Basis of Various Model Approaches, How To Design the Best Model for the [CnMIM][NTf<sub>2</sub>] Family of Ionic Liquids. *ChemPhysChem*, 14:3368–3374, 2013.

- [217] L. Coustan, A. Le Comte, T. Brousse et F. Favier :  $\text{MnO}_2$  as ink material for the fabrication of supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 152:520–529, 2015.
- [218] M. F. Dupont et S. W. Donne : Separating the faradaic and non-faradaic contributions to the total capacitance for different manganese dioxide phases. *Journal of The Electrochemical Society*, 162:A5096–A5105, 2015.
- [219] P. Guillemet, T. Brousse, O. Crosnier, Y. Dandeville, L. Athouel et Y. Scudeller : Modeling pseudo capacitance of manganese dioxide. *Electrochimica Acta*, 67:41–49, 2012.
- [220] J. F. Jover, R. Lugo, H. Toulhoat, P. Simon et T. de Bruin : Screening Methodology for the Efficient Pairing of Ionic Liquids and Carbonaceous Electrodes Applied to Electric Energy Storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:864–872, 2014.
- [221] J. N. Canongia Lopes, J. Deschamps et A. A. H. Padua : Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108:11250–11250, 2004.
- [222] J. N. Canongia Lopes et A. A. H. Padua : Molecular force field for ionic liquids III : Imidazolium, pyridinium, and phosphonium cations ; chloride, bromide, and dicyanamide anions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110:19586–19592, 2006.
- [223] J. Andrade, E. S. de Böes et H. Stassen : A force field for liquid state simulations on room temperature molten salts : 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106:3546–3548, 2002.
- [224] G. A. Kaminski et W. L. Jorgensen : Host guest chemistry of rotaxanes and catenanes : Application of a polarizable all-atom force field to cyclobis(paraquat-p-phenylene) complexes with disubstituted benzenes and biphenyls. *Journal of the Chemical Society*, 2:2365–2375, 1999.
- [225] J. N. Canongia Lopes : Molecular force field for ionic liquids composed of triflate or bistriflylimide anions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108:16893–16898, 2004.
- [226] J. F. Jover, R. Lugo, H. Toulhoat, P. Simon et T. de Bruin : Screening methodology for the efficient pairing of ionic liquids and carbonaceous electrodes applied to electric energy storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:864–872, 2014.
- [227] J. Vatamanu, L. Xing, W. Li et D. Bedrov : Influence of temperature on the capacitance of ionic liquid electrolytes on charged surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16:5174–5182, 2014.



## **Modélisation des processus dynamiques dans les supercondensateurs**

### **Résumé :**

Les supercondensateurs ou Condensateurs à Double-Couche Electrochimique sont des systèmes novateurs et prometteurs pour le stockage de l'énergie. La modélisation par la simulation numérique est l'outil principalement utilisé dans cette thèse pour étudier les supercondensateurs. La modélisation est complémentaire aux expériences, et les deux méthodologies sont autant que possible mises en regard. Dans un premier temps, une méthode permettant de calculer la capacité des électrodes poreuses modélisées à l'équilibre a été mise au point, afin de mesurer les performances des systèmes étudiés. Puis, des cycles de charge et de décharge, processus dynamiques correspondant à des situations hors-équilibre, ont été réalisés, sur des systèmes modèles variés : différentes structures d'électrodes nanoporeuses de carbone, en contact avec des électrolytes purs ou avec solvant, soumis à des différences de potentiel plus ou moins élevées. À partir des données obtenues, le mécanisme de charge des supercondensateurs a été identifié et décomposé en plusieurs étapes. L'influence de la structure du matériau, du solvant et de la valeur du potentiel a été analysée. Enfin, des simulations à l'équilibre ont permis d'étudier le transport des espèces de l'électrolyte dans les milieux poreux particuliers que sont les électrodes de carbone. Ce travail propose par conséquent une étude complète et cohérente des processus dynamiques dans les supercondensateurs.

Mots clés : stockage de l'énergie, supercondensateurs, simulation numérique, dynamique moléculaire, situations hors-équilibre, phénomènes de transport, adsorption, matériaux poreux, liquides ioniques et solvant.

## **Modeling dynamic processes in supercapacitors**

### **Abstract :**

Supercapacitors or Electrical Double Layer Capacitors (EDLC) are an innovative and promising technology in the field of energy storage. Modeling via computer simulation is the main technique used in this work to study supercapacitors. This methodology is complementary to experiments, and comparisons are made. Firstly, a methodology allowing the calculation of capacitance for the modeled systems with porous electrodes has been developed. This enabled performance to be measured for these complex systems. Secondly, cycles of charging and discharging (out-of-equilibrium processes) have been realised on various model systems composed of different structures of carbon electrodes, in contact with either pure electrolytes or solvated ionic liquids, submitted to raised or lowered potential differences. From the data obtained, the charging mechanism of supercapacitors has been elucidated and decomposed in different steps. Furthermore, the influence of the structure of the material, the solvation, and the value of the potential has been analysed. Finally, equilibrium simulations were performed. This enabled the study of electrolyte species transport inside the porous carbon electrodes media. This work consequently provides a complete and consistent study of the dynamic processes in supercapacitors.

Keywords: energy storage, supercapacitors, computer simulation, molecular dynamics, out-of-equilibrium situations, transport phenomena, adsorption, porous materials, ionic liquids and solvent.